

Dampfpermeation mit Polymermembran für die Entwässerung von Ethanol und anderen organischen Flüssigkeiten - Ein Technologiepaket

vorgelegt von

Dipl.-Ing.

Meik Wusterhausen

geb. in Duisburg

von der Fakultät III - Prozesswissenschaften

der Technischen Universität Berlin

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften

- Dr.-Ing. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr.-Ing. Felix Ziegler

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. Jens-Uwe Repke

Gutachter: Dr.-Ing. Torsten Brinkmann

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 26.06.2015

Berlin 2015

Vapour Permeation with Polymer Membrane for Dewatering Ethanol and Other Organic Solvents - A Technology Package

Abstract

A growing market of biogenous fuels and solvents requires efficient production processes. Within the production, the purification process consumes a higher rate of the overall process energy. Major advantages of the vapour permeation in a distillation hybrid process in comparison to competing processes are lower operating costs and steady state behaviour. Disadvantages of state-of-the-art organic membrane dewatering technology are sensibility, unreliability and insufficient purified product quality.

In this work, an organic membrane, based on polyvinyl alcohol has been improved. It is longterm stable to common organic solvents, temperatures up to 140 °C and 0.17 kg/kg mass fraction water in the feed. The improved membrane can be easily and cheaply produced in industrial scale. The membrane characterisation was done with bench- and pilot-scale vapour permeation facilities. Film condensation on the retentate side of the membrane, as a up-to-now undiscussed phenomena, was discovered during the experiments and validated by a simulation model.

An envelope type membrane module has been developed in recent years with a high packing density and low retentate pressure drop. Due to a decreased degree of efficiency during the experiments, the crucial parameters were investigated. After identifying the permeate pressure drop as the potential major cause, the envelope type membrane and module was modified to improve the efficiency.

The challenge for a technology transfer from research to industry is insufficient experience in the industry. A software tool concept has been developed to support the engineers, designing membrane facilities with its basic design parameters. This basic engineering tool uses a free graphical user interface and a spreadsheet for initial designing and presenting the numerical results from a *VBA* macro.

KEYWORDS: dewatering, dehydration, absolution, vapour permeation, pervaporation, membrane, ethanol, butanol, propanol, solvent

Ich erkläre an Eides Statt, dass die vorliegende Dissertation in allen Teilen von mir selbständig angefertigt wurde und die benutzten Hilfsmittel vollständig angegeben worden sind.

Veröffentlichungen von irgendwelchen Teilen der vorliegenden Dissertation sind von mir nach Tabelle 7.1 vorgenommen worden.

Weiter erkläre ich, dass ich nicht schon anderweitig einmal die Promotionsabsicht angemeldet oder ein Promotionseröffnungsverfahren beantragt habe.

Berlin, den 18. Dezember 2014

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Meik Wusterhausen'. The signature is written in a cursive, somewhat stylized script.

Meik Wusterhausen

Vorwort

DIESE Arbeit entstand während meiner Projektstätigkeit (*DBU*-Vorhaben *AZ 25277-31*) als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Polymerforschung der *GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH* (heute *Helmholtz-Zentrum Geesthacht GmbH*), meiner Arbeit als Forschungsingenieur bei dem koreanischen Unternehmen *GS Caltex Corp.* und meiner Arbeit als Berater und Softwareentwickler für die *Chemstations Europe GmbH*.

Die vorliegende Dokumentation fasst die wesentlichen Arbeiten aus dem Forschungsprojekt zusammen und leitet daraus ein praxistaugliches Technologiepaket ab. Punktuell sind neben den wissenschaftlichen Aspekten auch praktisch relevante Fragestellungen zur Auslegung von Dampfpermeationsanlagen berücksichtigt worden.

Mein Dank gilt den Mitarbeitern an den jeweiligen Arbeitsstätten, die zur Durchführung dieser Arbeit beigetragen haben. Hervorheben möchte ich dabei Norman Fröhlich, Sabrina Kipp, Holger Pingel und Jan Wind. Besonderer Dank gilt Dr. Torsten Brinkmann und Prof. Günter Wozny, die mir diese Arbeit ermöglicht haben.

Finanziert wurde das Projekt durch die *Deutsche Bundesstiftung Umwelt (DBU)*, die *Helmholtz-Zentrum Geesthacht GmbH (HZG)*, die *GMT Membrantechnik GmbH (GMT)* und die *Karl-Fischer-Stiftung*.

Für Maria und Toni

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	iii
Tabellenverzeichnis	vi
Symbolverzeichnis	vii
1 Einleitung und Ziel der Arbeit	1
2 Grundlagen und Stand der Technik	3
2.1 Dampfpermeation	3
2.1.1 Komposit-Membran	4
2.1.2 Fluidtransport	9
2.1.3 Anlagentechnik	22
2.2 Einsatzgemische	26
2.2.1 Ethanol / Wasser und Rohethanol-Destillat	27
2.2.2 2-Propanol / Wasser	29
2.2.3 2-Methyl-1-propanol / Wasser	29
2.2.4 2-Butanol / Wasser	30
2.2.5 Butanon / Wasser	32
2.3 Konkurrierende Trennverfahren	33
3 Experimentalanlagen	35
3.1 Membrantestzellen und -module	35
3.2 Pervaporation-Laboranlage	38
3.3 Dampfpermeation-Technikumanlage	40
3.4 Dampfpermeation-Pilotanlage	42
3.5 Probenanalytik	43

4	Verbesserung einer Komposit-Membran für die Dampfpermeation	47
4.1	Struktur und Fertigungsvariationen	49
4.1.1	Stützvlies	51
4.1.2	Trägerschicht	53
4.1.3	Trennschicht	59
4.1.4	Abrasionsschutzschicht	62
4.2	Zusammenfassung der Fertigungsvariationen nach Rollenummer	64
4.3	Diskussion der Labor- und Technikumexperimente	66
5	Parameter- und Werkstoffanalyse an einem Membrantaschenmodul	87
5.1	Qualifizierung entscheidender Fluideffekte	87
5.1.1	Trennschichtquellung und Überhitzung	88
5.1.2	Setzverhalten der Kompositstruktur und des Taschenaufbaus	90
5.1.3	Druckverlust	92
5.1.4	Teilkondensation des Retentats	95
5.1.5	Konzentrationspolarisation	100
5.2	Konfektionierung der Membrantasche	103
5.3	Bestückung des Membrantaschenmoduls	105
5.4	Diskussion der Pilotexperimente	108
6	Entwicklung eines Auslegungswerkzeugs für Dampfpermeationsanlagen	113
6.1	Konzept und Bedienung	113
6.1.1	Fließbildprogramm	114
6.1.2	Simulationsprogramm	117
6.1.3	Proprietäres Simulationsmodell	120
6.2	Gleichungssystem	123
6.3	Simulationsalgorithmus	134
6.4	Beispiele für Prozessmodellsimulationen	140
7	Zusammenfassung, Fazit und Ausblick	147
	Quellenverzeichnis	xv
	Anhang	xx

Abbildungsverzeichnis

2.1	Bezeichnungen der Ströme eines Membranprozesses	3
2.2	Struktur der Ausgangsmembran im Querschnitt	5
2.3	Vergleich verschiedener Membrantypen zur Entwässerung [42]	5
2.4	Beschichtungsschritte der Kompositmembran [21]	6
2.5	Retentatstromführung	10
2.6	Permeatstromführung	11
2.7	Stoffprofile an einem Membranquerschnitt (ohne Vlies)	13
2.8	Druckprofil an einem Membranquerschnitt (ohne Vlies)	15
2.9	Joule-Thomson-Versuch	20
2.10	Dampfpermeation als kontinuierliches Verfahren	22
2.11	Batch-Dampfpermeation mit Permeatrückführung zu Versuchszwecken	23
2.12	Hybridanlage bestehend aus Rektifikation und Dampfpermeation	23
2.13	Taschenmodul [21]	25
2.14	EtOH / Wasser VLE (<i>NRTL</i>) bei 4 bar [2]	28
2.15	IPA / Wasser VLE (<i>NRTL</i>) bei 4 bar [2]	29
2.16	I-BuOH / Wasser VLE (<i>NRTL</i>) bei 4 bar [2]	30
2.17	2-BuOH / Wasser VLE (<i>NRTL</i>) bei 4 bar [2]	31
2.18	MEK / Wasser VLE (<i>NRTL</i>) bei 4 bar [2]	32
3.1	Membrantestzelle der Dampfpermeation-Technikumanlage [21]	36
3.2	Eintaschenmodul	37
3.3	Einkompartimentmodul	38
3.4	Pervaporation-Laboranlage	39
3.5	Dampfpermeation-Technikumanlage	41
3.6	Dampfpermeation-Pilotanlage	42
3.7	Brechungsindex von EtOH / Wasser bei 20 °C	44
3.8	Brechungsindex von 2-BuOH / Wasser bei 20 °C	45
4.1	Struktur der optimierten Membran im Querschnitt	49

4.2	Entwicklungsschritte der Membran	50
4.3	Temperung des Ausgangsmaterials bei einem Stanzling	52
4.4	Temperung des modifizierten Materials bei einem Stanzling	53
4.5	Ablösung der Trennschicht	54
4.6	Kompaktierung der Trägerschicht	55
4.7	Aktuelle Trägerschicht ohne Kavernen	56
4.8	Fehlstellen mit Einlauftrichter an einer Membrantasche	60
4.9	Verbesserung der Trennschicht	61
4.10	Mangelhafte PDMS-Haftung	63
4.11	Verbesserte PDMS-Haftung	63
4.12	Charakteristik der ersten Membrangeneration	68
4.13	Wasser-Permeanz der ersten Membrangeneration	69
4.14	Ethanol-Permeanz der ersten Membrangeneration	69
4.15	Einfluss der Abrasionsschutzschicht aus PDMS	70
4.16	Vergleich der Einfach- und Zweifachbeschichtung	71
4.17	Verhalten bei Variation von Retentatdruck und Permeatdruck	71
4.18	Verhalten bei Variation des Permeatdrucks	72
4.19	Wasser-Permeanz bei Variation des Retentatdrucks	73
4.20	Ethanol-Permeanz bei Variation des Retentatdrucks	74
4.21	Charakteristik der dreifach beschichteten Mastercharge	74
4.22	Wasser-Permeanz der dreifach beschichteten Mastercharge	75
4.23	Ethanol-Permeanz der dreifach beschichteten Mastercharge	76
4.24	Charakteristik der Mastercharge mit Isopropanol / Wasser [15]	77
4.25	Wasser-Permeanz der Mastercharge [15]	77
4.26	Isopropanol-Permeanz der Mastercharge [15]	78
4.27	Charakteristik der Mastercharge mit Isobutanol / Wasser [15]	79
4.28	Wasser-Permeanz der Mastercharge [15]	79
4.29	I-BuOH-Permeanz der Mastercharge [15]	80
4.30	Charakteristik der Mastercharge mit MEK / Wasser [15]	81
4.31	Wasser-Permeanz der Mastercharge [15]	81
4.32	MEK-Permeanz der Mastercharge [15]	82
4.33	Pervaporation mit 2-BuOH / Wasser	83
4.34	Charakteristik der Mastercharge mit 2-BuOH / Wasser	84
4.35	Wasser-Permeanz der Mastercharge	84
4.36	2-BuOH-Permeanz der Mastercharge	85

5.1	Vergleich von Technikum- und Pilotexperimenten mit derselben Membrancharge	88
5.2	Einfluss einer Überhitzung auf die Dampfpermeation [7]	89
5.3	Beschädigung am Schweißrand durch Überhitzung	90
5.4	Flussminderung durch Verformung der Ausgangsmembran [7]	91
5.5	Bleibende Verformung einer Membrantasche durch Permeatspacer bei Unterdruck	92
5.6	Membran zu Beginn des Projekts in versch. Experimentalanlagen und bei variierenden Retentatdrücken	93
5.7	Waagrecht aufgestelltes Taschenmodul mit Kondensatentnahme	96
5.8	Metastabiler Zustand an der Taulinie	97
5.9	Temperaturverlauf an der retentatseitigen Membranoberfläche, entlang eines Membranmoduls für EtOH/Wasser bei 4 bar	98
5.10	Temperaturprofil am Querschnitt einer Membran (ohne Stützvlies)	99
5.11	Gegenstrombereich einer Membrantasche	102
5.12	Querschnitt einer Membrantasche mit alter und neuer Konfektionierung	103
5.13	Generationen der Taschenkonfektionierung	104
5.14	Bestückung des Moduls mit Retentatspacern	105
5.15	Hydrolysierter Retentatspacer aus Polyamid	106
5.16	Entwobener Retentatspacer aus PEEK	107
5.17	Generationen der Modul-Kopfscheiben und Permeat-Spannringflansche	107
5.18	Vergleich des Experiments aus Abb.5.1 mit Messungen der überarbeiteten Permeatdrainage	108
5.19	Langzeitversuch mit der Ausgangsmembran [7]	110
5.20	Langzeitversuch mit der überarbeiteten Membran	110
5.21	Batch-Experiment mit der Mastercharge	112
6.1	Fließbildprogramm mit einfacher Membranmodul-Verschaltung	115
6.2	Menü-Details des Fließbildprogramms	116
6.3	Komplexe Verschaltung einiger Membranmodule	117
6.4	Input-Arbeitsblatt des Auslegungswerkzeugs	118
6.5	Proprietäres Simulationsprogramm mit Fließbild und Dialog	121
6.6	Bilanzräume eines Membranmoduls zur Stoffbilanz	125
6.7	Systemverlassende Globalströme zur Energiebilanz	130
6.8	Enthalpieberechnung mit dem <i>Latent Heat</i> -Ansatz in <i>CHEMCAD</i> ®	132
6.9	Automatisiert generierte Darstellung mit Bilanzraum-Nummerierung	135

6.10	Bilanzraum-Nummerierung in <i>Excel</i> [®] zu Abbildung 6.9	136
6.11	Programmablaufplan der Simulation	138
6.12	Membranmodul mit generierter Darstellung des Simulationsergebnisses .	141
6.13	Simulationsergebniss einer mehrsträngigen Dampfpermeation	142
6.14	Membranfläche und Kondensattemperatur des Permeats [7]	143
6.15	Membranfläche und Siedetemperatur des Feed [7]	144
6.16	Theoretische Abkühlung des Permeats mit EtOH / Wasser	145
6.17	Theoretische Abkühlung des Permeats mit IPA / Wasser	145
6.18	Theoretische Abkühlung des Permeats mit I-BuOH / Wasser	146
6.19	Theoretische Abkühlung des Permeats mit 2-BuOH / Wasser	146
6.20	Theoretische Abkühlung des Permeats mit MEK / Wasser	146
A.1	Fließbild der Pervaporation-Laboranlage	xxi
A.2	Fließbild der Dampfpermeation-Technikumanlage [21]	xxii
A.3	Fließbild der Dampfpermeation-Pilotanlage [21]	xxiii
A.4	Bioethanol-Analyse	xxiv

Tabellenverzeichnis

2.1	Zusammenfassung der Reinstoffeigenschaften [2]	27
2.2	Konkurrenzverfahren der Dampfpermeation	33
4.1	Kenndaten der unterschiedlichen Stützvliese	53
4.2	Wasserfluss- und Blasendruckmessungen	58
4.3	Permeanzen der Einsatzgemische bei $P_P = 0,02 \text{ bar}$	85
6.1	Gleichungsübersicht zur Stoffbilanz	129
7.1	Veröffentlichungen	155
7.2	Betreute Arbeiten	155
A.1	Parameter der Lösungsmittel-Permeanzen aus Tabelle 4.3	xxv
A.2	Parameter der Wasser-Permeanzen aus Tabelle 4.3	xxv
A.3	Parameter für die Gleichung 6.33 aus [2]	xxv
A.4	Parameter für die Gleichung 6.34 aus [2]	xxvi
A.5	Parameter für die Gleichung 6.35 aus [2]	xxvi

Symbolverzeichnis

Textsymbole und Abkürzungen

SYMBOL/ABKÜRZUNG	BEZEICHNUNG
2-BuOH	2-Butanol
A	Thermostat bzw. Membrantestzelle/-modul
ABE	Aceton-Butanol-Ethanol-Prozess
B	Behälter
CAS	Chemikalien-Bezeichnungsstandard
DBU	Deutsche Bundesstiftung Umwelt
Dia	Zeichenprogramm
DIPPR	Kommerzielle Stoffdatenbank
DMF	Dimethylformamid
DP	Dampfpermeation
ETBE	Ethyltertbutylether
EtOH	Ethanol
F	Feed
FO 2440	Bezeichnung eines Vlies
FR	Zustand zwischen Feed und Retentat
GBL	Gamma-Butyrolacton
GKSS	Gesellschaft für Kernenergieverwertung in Schiffb. und Schifffahrt
GMT	GMT Membrantechnik GmbH
HPAN	Homo-Polyacrylnitril
HTiO	Hydratisiertes Titanoxid (Titanat)
HV-III-G-...	Bezeichnung einer Trägerstruktur
HZG	Helmholtz-Zentrum Geesthacht
I-BuOH	Isobutanol
IPA	Isopropanol

SYMBOL/ABKÜRZUNG	BEZEICHNUNG
j	Komponente
k	Anzahl der Komponenten
K	Kondensat
K7+ ../...	Bezeichnung einer Charge
M	Membran
MEK	Methylethylketon (Butanon)
N	Nachteil
n	Summen-Laufzahl
NRTL	VLE-Modell
P	Permeat
P	Pumpe
PA	Polyamid
PAN	Polyacrylnitril
PDMS	Polydimethylsiloxan (Silikon)
PEEK	Polyetheretherketon
PID	Proportional-Integral-Differential-Regelung
PPS	Polyphenylensulfid
PS 0060	Bezeichnung eines Vlies
PSA	Druckwechseladsorption
PV	Pervaporation
PVA	Polyvinylalkohol
R	Retentat
R ../...	Bezeichnung einer Charge
Ti	Titan
TSA	Temperaturwechseladsorption
V	Ventil
V	Vorteil
VBA	Visual Basic for Applications
VLE	Dampf-Flüssig-Gleichgewicht
W	Wärmetauscher bzw. Kondensator
XML	Skript-Programmiersprache

Formelzeichen

SYMBOL	DIMENSION	BEZEICHNUNG
a	\div	Aktivität
A	$[m^2]$	Fläche
A	\div	Gleichungskoeffizient
B	$[m^3]$	Aktivierungsvolumen
b	$[(mol\ m^2)/kg]$	Beweglichkeit
B	\div	Gleichungskoeffizient
C	\div	Gleichungskoeffizient
c	$[kg/m^3]$	Konzentration
c	$[kJ/(mol\ K)]$	Molarspez. Wärmekapazität
D	\div	Gleichungskoeffizient
D	$[m^2/h]$	Diffusionskoeffizient
E	$[kJ/mol]$	Aktivierungsenergie
E	\div	Gleichungskoeffizient
f	$[bar]$	Fugazität
\dot{H}	$[kJ/h]$	Enthalpiestrom
H	$[kJ/mol]$	Molarspez. Enthalpie
h	$[kJ/kg]$	Massenspez. Enthalpie
J	$[kg/h]$	Massenstrom
J	$[mol/h]$	Stoffstrom
j	$[kg/(m^2\ h)]$	Massenstromdichte
m	$[1/bar]$	Koeffizient der Druckabh.
M	$[kg/mol]$	Molare Masse
N	\div	Anzahl
n_D^{20}	\div	Brechungsindex
ndf	\div	Freiheitsgrad der Messreihe
P	$[bar]$	Druck
p	$[bar]$	Partialdruck
Q	$[mol/(bar\ m^2\ h)]$	Molarspez. Permeanz
Q	$[kg/(bar\ m^2\ h)]$	Massenspez. Permeanz
Q	$[kJ]$	Wärme
\Re	$[kJ/(mol\ K)]$	Universelle Gaskonstante
rms	$[(Ordinate)]$	Mittlere Standardabweichung

SYMBOL	DIMENSION	BEZEICHNUNG
S	\div	Selektivität
S	$[kmol/(m^3 bar)]$	Sorptionskoeffizient
T	$[K]$	Temperatur
T	$[^{\circ}C]$	Temperatur
t	$[h]$	Zeit
U	$[kJ]$	Innere Energie
V	$[m^3]$	Volumen
\tilde{V}	$[m^3/mol]$	Molares Volumen
W	$[kJ]$	Arbeit
w	\div	Massenanteil
x	\div	Stoffanteil
z	$[m]$	Ortsvariable
α	\div	Relative Flüchtigkeit
δ	$[m]$	Schichtstärke
η	\div	Wirkungsgrad
ϑ	$[^{\circ}C]$	Temperatur
μ	$[kJ/mol]$	Chemisches Potential
μ_{JT}	$[K/bar]$	Joule-Thomson-Koeffizient
φ	\div	Fugazitätskoeffizient
Φ	\div	Volumenanteil
χ	\div	Wechselwirkungsparameter
χ^2	\div	Summe der min. Fehlerquadrate

INDEX	BEZEICHNUNG
0	Standardbedingungen
2-BuOH	2-Butanol
A	Aktivierung
c	Kritisch
d	Diffusion
DP	Dampfpermeation
Ent	Entität (kleinste Einheit)

INDEX	BEZEICHNUNG
<i>EtOH</i>	Ethanol
<i>F</i>	Feed
<i>FR</i>	Zustand zwischen Feed und Ret.
<i>f</i>	Frei
(<i>g</i>)	Gasförmiger Zustand
<i>i</i>	Komponente
<i>I-BuOH</i>	Isobutanol
<i>IPA</i>	Isopropanol
<i>j</i>	Komponente
<i>JT</i>	Joule-Thomson
(<i>l</i>)	Flüssiger Zustand
<i>m</i>	Komponente
<i>M</i>	Membran
<i>MEK</i>	Methylethylketon
<i>N</i>	Anzahl der Komponenten
<i>P</i>	Permeat
<i>Pol</i>	Polymer
<i>PV</i>	Pervaporation
<i>r</i>	Reduziert
<i>R</i>	Retentat
<i>Siede</i>	Siedetemperatur
<i>Total</i>	Gesamtstrom
<i>W</i>	Wasser

EXPONENT	BEZEICHNUNG
0	Standardbedingungen
20	20 °C
<i>DP</i>	Dampfpermeation
<i>G</i>	Gasförmiger Zustand
<i>k</i>	ID des seriellen Bilanzraums
<i>L</i>	Letzter Bilanzraum

EXPONENT	BEZEICHNUNG
<i>PV</i>	Pervaporation
<i>ref</i>	Referenzzustand
<i>Sdp</i>	Siedepunkt
*	Designgröße

1 Einleitung und Ziel der Arbeit

DIE energetische Optimierung der Aufbereitung von nachhaltigen Lösungsmitteln und Kraftstoffen wird zukünftig weiter in den Fokus innovativer Entwicklungen wandern [32]. Bio-Alkohole als regenerative Energieform und Schlüssel-Energieträger werden in den nächsten Jahren verstärkt eingesetzt werden [38]. Mit der neuen EU-Richtlinie *2009/28/EG* für erneuerbare Energie wurde das verpflichtende Ziel eingeführt, 10 % erneuerbare Energie für den Verkehrssektor bis 2020 einzusetzen. Darüberhinaus führt die Richtlinie strenge Kriterien für die nachhaltige Herstellung ein, die sowohl für europäische Erzeuger als auch für Importe gelten. Zentraler Aspekt ist u.a. die Mindesteinsparung von Treibhausgasemissionen. Biotreibstoffhersteller müssen die Reduktion der Treibhausgas-Emissionen dabei nachweisen. Eine wachsende Nachfrage auf dem Gebiet biogener Kraftstoffe verlangt nach wirtschaftlichen Produktionskapazitäten, die teilweise in Deutschland traditionell dezentral auf kleine und mittlere Anlagengrößen verteilt sind.

Bei der Herstellung organischer Lösungsmittel bzw. regenerativer Kraftstoffe fallen oft wasserhaltige, azeotrope Gemische an, die sich durch einfache Verfahren destillativ nicht in ihre Komponenten separieren lassen.

Die bisher gängigen Verfahren zur Entwässerung sind Adsorptionsverfahren, Azeotrop-, Zweidruck- sowie Extraktivrektifikation. Diese sind zwar prinzipiell durch Langzeiterfahrung und entsprechende Zuverlässigkeit etabliert, jedoch sind sie apparativ aufwändig, energieintensiv und erfordern den Einsatz von teils umwelt- und gesundheitsschädlichen Trennhilfsstoffen.

Alternative Prozesstechnologien, die es ermöglichen organische Lösungsmittel umweltgerecht und wirtschaftlich zu entwässern stellen die Membranverfahren dar, speziell Dampfpermeation und Pervaporation [39]. Auf die Effizienz der Membranverfahren hat ein Azeotrop keinen unmittelbaren Einfluss. Eine Kombination von Rektifikation und Pervaporation konnte sich aus diesen Gründen bereits ebenfalls industriell etablieren [22].

Allerdings zeichnet sich gerade die Dampfpermeation durch wesentliche Vorteile aus [3]. Die bei Pervaporationsanlagen notwendigen Zwischenaufheizungen entfallen und die,

den Membranverfahren eigene Modularität und einfache Anlagenauslegung (*upsizing by upnumbering*), macht sie für kleine und mittlere Anlagengrößen interessant. Vorteile der Dampfpermeation gegenüber Adsorptionsverfahren sind geringere Betriebskosten und eine stationäre Fahrweise im Gegensatz zum zyklischen Fahren der Druckwechseladsorption. Einsatzgebiete bestehen vorrangig in Anlagen wo Dampf als Zwischenprodukt auftritt, d.h. eine Kondensation des Brüden wie für die Pervaporation nötig, entfällt hierbei. Dadurch reduzieren sich die spezifischen Heiz- und Kühlleistungen des Dampfpermeation-Hybridprozesses (vgl. Abb. 2.12) im Vergleich zum Pervaporation-Hybridprozess. Andersherum würden sich die Investitionskosten und der Regelungsaufwand des Pervaporation-Hybridprozesses zwangsläufig durch Ausbau einer Energieintegration erhöhen [24].

Polymermembranen sind günstiger in der Produktion als anorganische Membranen, u.a. da sich Ihre Produktion leichter hochskalieren lässt. Bei Verwendung einer entsprechend widerstandsfähigen Membran lassen sich durch eine erhöhte Prozesstemperatur weiterhin Einsparungen hinsichtlich der Investitions- und Betriebskosten realisieren. Stabilität, auch bei höheren Temperaturen, ist deshalb eine Forderung für neue Membranen.

Derzeitig problematisch ist, dass die Technologie zur Dampfpermeation mangels Erfahrung und Vertrauen noch nicht breitflächig in die Industrie Einzug findet [25]. Dazu tragen Unsicherheiten beim Verständnis der Dampfpermeation bei [22]. Vorhaben werden in der Pilotierungsphase verworfen weil die Anlagen unvorteilhaft geplant wurden. U.U. werden dabei Designparameter, Stabilität, damit verbundene Zuverlässigkeit und Trennleistung der Polymermembranen auf dem Stand der Technik falsch eingeschätzt.

Entwicklungsziel des Projekts ist es eine Polymermembran, das dazugehörige Modul sowie die verfahrenstechnische Auslegung und Betriebsweise für die Anwendung in der Industrie, basierend auf bereits geleisteten Entwicklungsarbeiten, zu verbessern. Schwerpunkt ist die Entwässerung von Ethanol. Die Membran wurde in dieser Arbeit ebenfalls mit weiteren organischen Lösungsmitteln charakterisiert. Limitierende Prozessbedingungen der Dampfpermeation wurden herausgearbeitet und Hilfsmittel für die industrielle Auslegung entwickelt. Ein neues Auslegungswerkzeug versetzt dabei Modul- und Anlagenbauer sowie Betreiber in die Lage Dampfpermeationsanlagen zu planen, zu modifizieren und wirtschaftlich zu betreiben.

2 Grundlagen und Stand der Technik

Im folgenden Kapitel wird die Theorie zum Fluidtransport, die Membran- und Membranmodul-Technologie, Details der Gesamtanlage und die Eigenschaften der eingesetzten Materialien bzw. der binären Einsatzgemische erläutert.

2.1 Dampfpermeation

Eine semi-permeable Membran dient in der Dampfpermeation der Trennung eines Dampfstroms in zwei Teilströme mit angereicherten bzw. abgereicherten Gemischanteilen. Dampf ist ein unterkritisches Gas, welches dementsprechend im thermodynamischen Gleichgewicht mit seiner flüssigen Phase stehen kann.

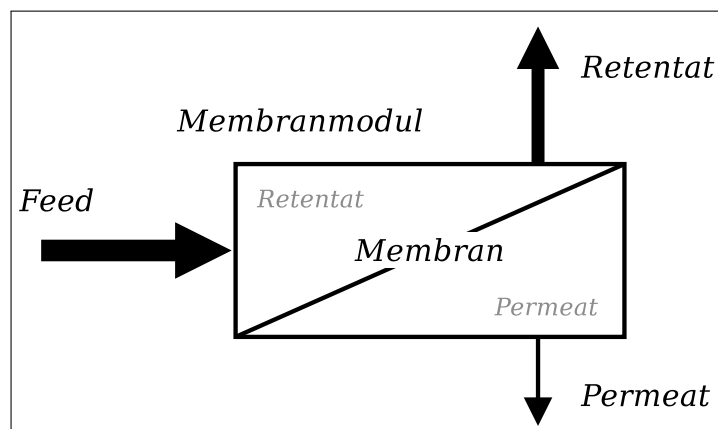


Abbildung 2.1: Bezeichnungen der Ströme eines Membranprozesses

Das Gemisch im Zulauf, vor Eintritt in das Modul, wird als Feed bezeichnet. Der zurückgehaltene Strom nach dem Modul und im Modul wird als Retentat bezeichnet (vgl. Abb. 2.1). Letztere Definition soll hier gelten und ist in der Literatur nicht klar vereinbart.

Das Permeat tritt durch die Membran hindurch und verlässt als weiterer Teilstrom das Modul. Sowohl Permeat als auch Retentat können der Produktstrom des Prozesses sein.

In dieser Arbeit gilt der prozessverlassende Retentatstrom als Produkt. Die Retentatseite wird mit Feeddampf bei moderaten Drücken, meist unter 5 bar, beaufschlagt. An der Permeatseite wird ein Vakuum zwischen 10 mbar und 100 mbar angelegt.

Die Membranen können nach der bevorzugt permeierenden Komponente in organophile und hydrophile Membranen unterschieden werden. Hydrophile Membranen dienen der Abreicherung von Wasser aus dem Feedgemisch, wie sie in dieser Arbeit Anwendung finden. Im Retentat sind folglich die organischen Lösungsmittel zurückgehalten.

Bei der Dampfpermeation mit organischen Membranen geschieht der Permeattransport und Trennmechanismus von Fluiden durch homogene Polymerfilme, wobei makroskopisch betrachtet kein Phasenwechsel stattfinden soll. An den beidseitigen Membranoberflächen finden jedoch Sorption und Desorption statt (vgl. Abschn. 2.1.2). Unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeiten und Sorptionseigenschaften der Komponenten im Polymer führen zur An- bzw. Abreicherung der jeweiligen Komponente. Im Unterschied zur Filtration findet die Trennung nicht direkt durch die Größe der Moleküle bzw. Partikel statt¹. Einfluss der Molekülgröße auf andere Eigenschaften, z.B. auf die Polarität (vgl. Abschn. 2.1.1), sind jedoch ein wichtiger Faktor. Die Polarität der jeweiligen Fluidkomponenten und des Membranmaterials bestimmen wesentlich die Größe der partiellen Komponentenströme durch die Membran.

Vorteil bei der Dampfpermeation ist, dass azeotrope oder engsiedende Eigenschaften nicht limitierend auf den Prozess wirken und damit die Einschränkungen rein thermischer Trennverfahren bezüglich des Dampf-Flüssig-Phasengleichgewichts (VLE) nicht gelten. Die Dampfpermeation ist ein Membrantrennverfahren bei dem der Feedstrom dampfförmig ist. Daher ist sie besonders gut geeignet für Anwendungen bei denen der Feedstrom ohnehin bereits als Dampf vorliegt, wie z.B. im Anschluss an eine Rektifikation.

Die Dampfpermeation wird allgemein als isotherm ablaufender Prozess betrachtet, im Gegensatz zur Pervaporation [1]. Im Verlauf der Projektdokumentation wird gezeigt werden, dass diese Annahme und die Annahme des Fehlens eines Phasenwechsels, nicht exakt zutrifft (vgl. Abschn. 5.1.4).

2.1.1 Komposit-Membran

Die organische Membran² ist als mehrschichtiges Kompositmaterial aufgebaut. Als Grundlage dient ein Stützvlies aus Polyphenylensulfid (PPS), auf das eine Trägerschicht

¹Bei einem Molsiebeeft in anorganischen Membranen muss diese vereinfachte Abgrenzung allerdings aufgeweicht werden.

²Der Begriff *Membran* bezieht sich in dieser Arbeit auf die gesamte Kompositmembran.

aus Polyacrylnitril (PAN) und darauf die eigentliche Trennschicht aus speziell vernetztem Polyvinylalkohol (PVA) aufgebracht ist (vgl. Abb. 2.2).

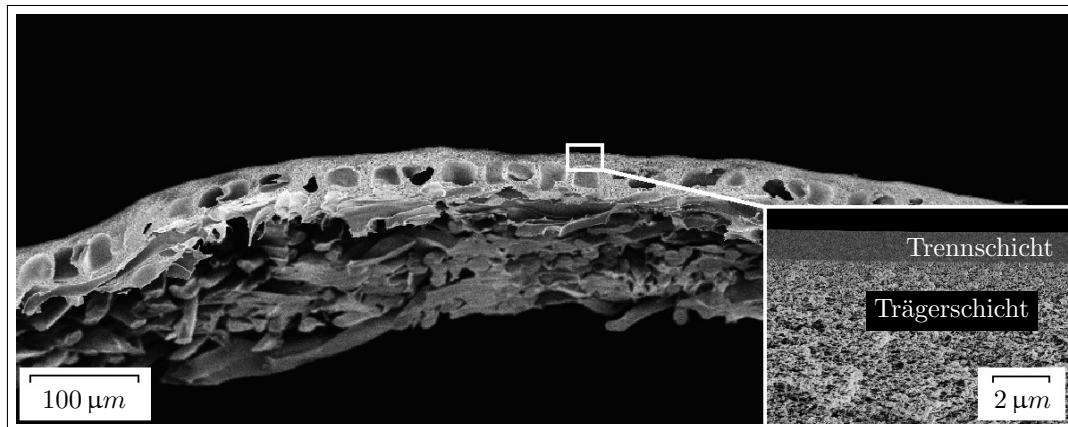


Abbildung 2.2: Struktur der Ausgangsmembran im Querschnitt

Ausgangspunkt für die Bereitstellung der Technologie zur Dampfpermeation war eine Membran mit unterdurchschnittlicher Leistungscharakteristik im Vergleich zu konkurrierenden, anorganischen Membranen (vgl. Abb. 2.3). Der Permeatmassenstrom der PVA-Membran lag unterhalb des Permeatmassenstroms von Silica- und Zeolithmembranen (vgl. Abb. 2.3). Dieses Verhalten ist Stand der Technik für Polymermembranen [29] [34] [40] [8].

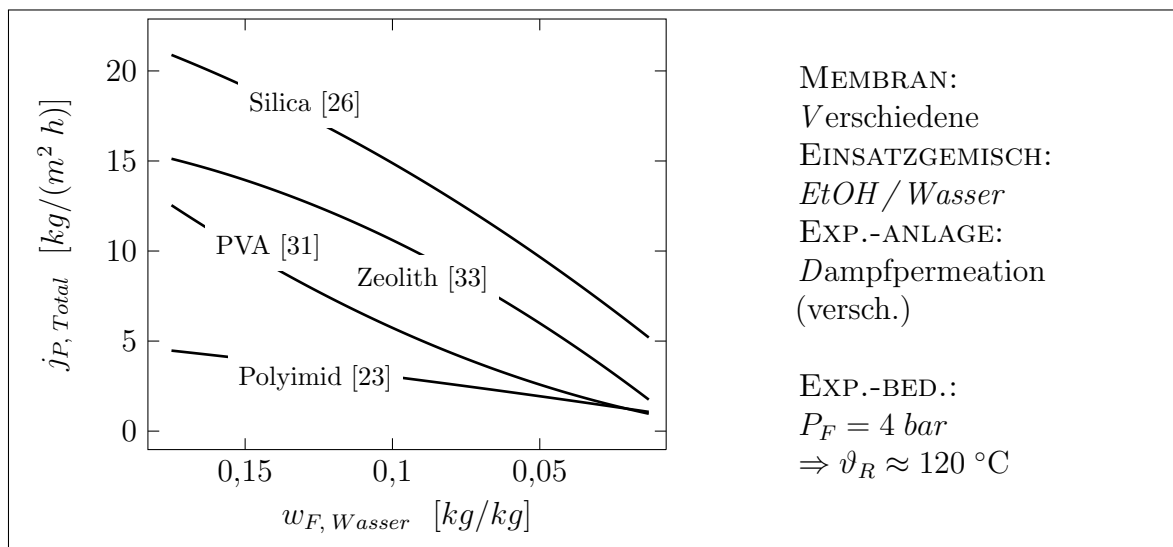
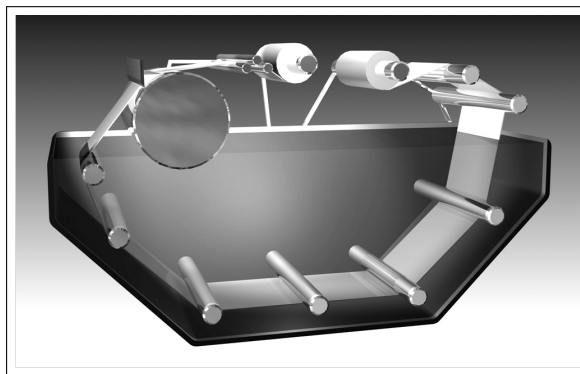


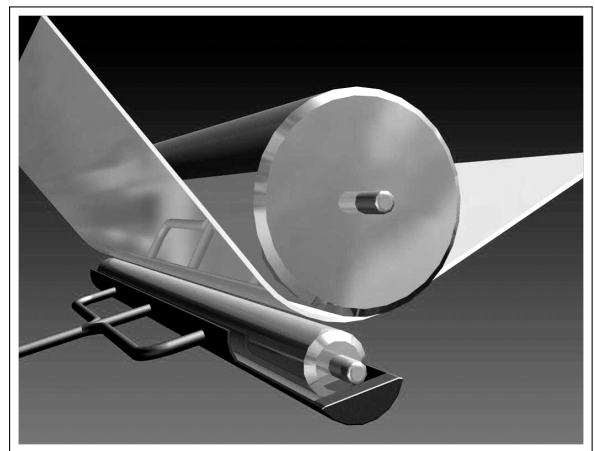
Abbildung 2.3: Vergleich verschiedener Membrantypen zur Entwässerung [42]

Die Produktion der tragenden Struktur geschieht durch das Aufziehen einer Polymerlösung auf Vliesbahnen mit einer Beschichtungsmaschine. Die Polymerlösung, beste-

hend aus Homo-Polyacrylnitril (HPAN)¹, Gamma-Butyrolacton (GBL) und Dimethylformamid (DMF), wird durch einen Phaseninversionsvorgang auf das Vlies geschichtet. Ein Großteil synthetischer, organischer Flachmembranen, die im Bereich der Umkehrosmose, Nano-, Ultra- und Mikrofiltration ihre Einsatzbereiche finden, wird nach dem Phaseninversionsverfahren hergestellt. Eine viskose Polymerlösung, bestehend aus dem wasserunlöslichen Trennschichtpolymer und wasserlöslichem Lösungsmittel wird durch einen Beschichtungsspalt auf den Vliesstoff aufgebracht und in ein wässriges Fällbad getaucht. Der Phaseninversions-Prozess besteht in der Herbeiführung einer Phasentrennung in einer ursprünglich homogenen Polymerlösung durch Kontaktierung mit einem Nicht-Lösemittel in flüssiger Phase. Die Trägerschicht wird auf dem Vliesstoff ausgefällt und über Umlenkwalzen durch ein Waschbad für die Entfernung von Lösemittelresten zur Aufwickelwalze transportiert (vgl. Abb. 2.4(a)). Diese Trägerstruktur kann asymmetrisch porös gestaltet werden. Die Asymmetrie wird bestimmt durch Kavernen und kleiner werdende Poren zur Trennschichtseite hin (vgl. Abb. 2.2). Das mikroporöse Trägermembran-System wird gewaschen, getrocknet und getempert, um die Spannungen in der entstandenen Struktur zu verringern. Danach wird die Trennschicht durch ein Rollbeschichtungsverfahren mit einem sehr dünnem und dichtem Polymerfilm aufgebracht (vgl. Abb. 2.4(b)).



(a) Trägerschichtauftragung



(b) Trennschichtauftragung

Abbildung 2.4: Beschichtungsschritte der Kompositmembran [21]

Die verschiedenen Polymerkomponenten haben folgende Eigenschaften:

Polyvinylalkohol (PVA) ist ein thermoplastisches Polymer mit der Summenformel des

¹Homopolymer bedeutet dabei, dass das Polymer nur aus einer Monomerart besteht, im Gegensatz zum Copolymer.

Monomers C_2H_4O . Die CAS-Nummer lautet 9002-89-5. Die Glasübergangstemperatur liegt bei ca. 85 °C und der Schmelzpunkt in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad zwischen 200 °C und 230 °C.

Je höher die Kristallinität, desto geringer wird die Wasserlöslichkeit. Die Kristallinität kann bei hohem Hydrolysegrad und Wärmezufuhr zunehmen. Allerdings ist PVA in der Regel leicht verzweigt. Durch Füllstoffe und besondere Vernetzungsreaktionen kann die Vernetzung erhöht werden, was eine Kristallisation beeinträchtigt. PVA ist sehr gut geeignet homogene Schichten zu bilden, die durch ihre adhäsiven Eigenschaften sehr gut bei hoher Flexibilität haften. PVA absorbiert Wasser und polare Lösungsmittel. Wasser wirkt dabei als Weichmacher und lässt das Material quellen, was die Elastizität begünstigt aber die Zugfestigkeit herabsetzt. Dieses Quellverhalten lässt sich durch erhöhte Vernetzung verringern. PVA ist beständig gegen organische Lösungsmittel und hat ein hohes Anti-Fouling-Potential. Die Herstellung des wasserlöslichen Polymers geschieht durch die Umesterung von Polyvinylestern.

Polyacrylnitril (PAN) ist ein teilkristalliner Thermoplast. Die CAS-Nummer lautet 26658-88-8. Die Summenformel des Monomers lautet C_3H_3N . PAN besitzt eine Gebrauchstemperatur oberhalb der Glasübergangstemperatur. Die Glasübergangstemperatur liegt bei ca. 110 °C. Für HPAN kann die Glasübergangstemperatur auch darunter liegen [4]. Die Erweichungstemperatur liegt bei ca. 150 °C ohne dass der Werkstoff dabei schmilzt. Sie variiert nach Anteil der kristallinen bzw. amorphen Bereiche. Die Zersetzungstemperatur liegt bei ca. 250 °C.

PAN besitzt durch den polaren Charakter des Monomers eine relativ hohe Hydrophilie, ist aber unlöslich in Wasser. Es ist hydrolyse- und lösemittelbeständig. PAN wird seit langem zur Herstellung von Ultrafiltrations-Membranen verwendet. Die Trägerschicht der Membran besteht aus HPAN. Das Polymer ist als Reinstoff hart, steif, chemikalien- und lösungsmittelresistent. Abbildung 2.2 zeigt die Morphologie einer typischen, schwammartigen PAN-Membran. Es wird durch radikalische Polymerisation gewonnen.

Polyphenylensulfid (PPS) ist ein hochtemperaturbeständiger Thermoplast mit einer Glasübergangstemperatur von ca. 90 °C, einer Erweichungstemperatur von ca. 245 °C und einem Schmelzpunkt von ca. 285 °C. Die Summenformel des Monomers lautet C_6H_4S . Die CAS-Nummer lautet 26125-40-6.

PPS ist u.a. beständig gegen organische Lösungsmittel und Säuren. Da das Material in dieser Arbeit für die offenen Vliesstrukturen verwendet wird, ist seine geringe Fähigkeit Wasser aufzunehmen nicht nachteilig für die Verwendung in Kompositmembranen zu bewerten.

Polydimethylsiloxan (*PDMS*) oder Silikon, gehört zur Gruppe der siliziumbasierten Polymere. Die CAS-Nummer ist 63148-62-9. Die Summenformel des Monomers lautet C_2H_6OSi . Es ist ein chemisch inertes, sehr gut schichtbildendes und viskoelastisches Elastomer. Der Glasübergang liegt bei ca. 120 °C. Die Zersetzung beginnt für niedermolekulare PDMS-Typen bei ca. 200 °C.

PDMS ist hochpermeabel für organische Lösungsmittel. Dabei ist es unlöslich in Wasser, bietet aber eine hohe Permeabilität ohne besondere Selektivität bei Wasser- und organischen Lösungsmitteldämpfen. PDMS wird für die Abrasionsschutzschicht (vgl. Abschn. 4.1.4) der Kompositmembran verwendet.

Polyetheretherketon (*PEEK*) ist ein organisches thermoplastisches Polymer. Die CAS-Nummer ist 29658-26-2. Die Summenformel des Monomers lautet $C_{19}H_{14}O_3$. Als hochtemperaturbeständiger Thermoplast liegt seine Schmelztemperatur bei ca. 340 °C. Seine Glas temperatur liegt bei ca. 145 °C.

PEEK ist hochbeständig gegen mechanische Reibung, Hydrolyse, organische und anorganische Lösungsmittel. Als Komponente im Membranprozess ist seine geringe Wasseraufnahmefähigkeit nicht nachteilig zu bewerten, da das Material für die Retentatspacer (vgl. Abschn. 5.3) vorgeschlagen wird und dafür seine mechanischen Eigenschaften im Vordergrund stehen. Die Herstellung kann durch Polykondensation mittels Alkylierung von Bisphenol-Salzen erfolgen.

Polyamid (*PA*), hier *PA 66*, ist ein thermoplastisches Polymer. Die CAS-Nummer ist 32131-17-2. Die Summenformel des Monomers lautet $C_{12}H_{22}N_2O_2$. Seine Schmelztemperatur liegt bei ca. 270 °C. Die Glas temperatur liegt bei ca. 60 °C.

PA besitzt eine hohe Beständigkeit gegen organische Lösungsmittel, die allerdings nicht an die Beständigkeit von PEEK heranreicht. Der Werkstoff kann durch Hydrolyse zersetzt werden. In dieser Arbeit wird PA deshalb für die Permeatspacer verwendet (vgl. Abschn. 5.2), da die Bedingungen im Vakuumbereich des Membranverfahrens diesbezüglich weniger aggressiv sind. Die Herstellung geschieht durch Polykondensation einer Carbonsäure und eines Amins.

Hydrolyse ist die Spaltung einer Verbindung durch Reaktion mit Wasser. Begünstigt wird die Reaktion durch erhöhte Temperatur und Druck. Dabei wird formal ein Wasserstoffatom an ein Spaltstück abgegeben, der verbleibende Hydroxy-Rest wird an das andere Spaltstück gebunden. Besonders problematisch tritt dieser Degenerationseffekt bei Polymerverbindungen in den Dichtungselementen und Spacern in Erscheinung (vgl. Abschn. 5.3). Zerstörung dieser Bauteile bei den relativ hohen Temperaturen und Drücken führt zur Minderung der konstruktiven Integrität des Membranmoduls. Besonders O-Ring-Dichtungen müssen zusätzlich auf Eignung zum Einsatzgemisch, generell auch auf Hydrolyseeigenschaften hin ausgewählt werden.

2.1.2 Fluidtransport

Die Grundlagen zum Fluidtransport sollen hier nur den Transport an und durch die Membran betreffen, unabhängig von der Modulgeometrie. Dazu werden u.a. die Triebkraft des Transports und die Trenneigenschaft der Membran definiert. Verschiedene Eigenschaften des realen Fluids bestimmen außerdem die Bedingungen des Stofftransports mit (vgl. Abschn. 4.3). Einige Modellparameter für diese Arbeit werden zwar empirisch ermittelt, aber das theoretische Verständnis der Transportphänomene ist bei der Anlagenauslegung unumgänglich.

Missverständnisse bei der Übertragung in die Praxis könnten z.B. Anlagenbauer dazu verleiten, den Membranprozess durch eine Retentatdrucksteigerung effizienter zu gestalten. Allerdings wäre eine Pervaporation bei Prozessbedingungen von 120 °C und 7 bar Retentatdruck annähernd so performant wie eine Dampfpermeation bei gleicher Temperatur und 4 bar. Eine Druckerhöhung kann im schlimmsten Fall zur mechanischen Zerstörung der Membran führen. Denn anders als bei Filtrationsprozessen bildet die Permeatseite der wenigen Micrometer dünnen Trennschicht, die Grenze für einen abrupten Druckunterschied (vgl. Abb. 2.8). Spannungen und Rißbildung aufgrund der übermäßig kompaktierten Trägerschicht wären wahrscheinlich (vgl. Abschn. 4.1.2). Zusätzlich können Risse in der Membran eine Beschädigung der Vakuumsystemkomponenten bei plötzlich erhöhter Beaufschlagung mit Dampf und Flüssigkeit bewirken.

Im Gegensatz dazu kann eine Temperaturerhöhung unter Sattdampfbedingungen bis zur freigegebenen Maximaltemperatur der Membran, zu erheblicher Permeatstromsteigerung und damit erhöhter Effizienz führen (vgl. Abb. 4.12).

Stromführung

Die Strömungsverhältnisse in Membranprozessen werden durch die Stromführung des Retentats und der darauf bezogenen Stromführung des Permeats definiert.

In Filter- oder Siebprozessen wird u.U. eine Blindstromführung angewandt (vgl. Abb. 2.5(a)). Der Feedstrom wird dabei senkrecht auf das Trennmedium gerichtet. Die zurückgehaltenen Komponenten bilden dabei einen Filterkuchen oder müssen diffusiv, entgegen der konvektiven Strömung, zurückgeführt werden. Bei industriellen Membranprozessen ist diese Stromführung kaum von Relevanz. Die Blindstromführung bildet das Pendant zur Querstromführung (vgl. Abb. 2.5(b)), bei der die Strömung längs zur Membran geführt wird. Das Retentat wird kontinuierlich abgereichert und verlässt den Prozess konvektiv. Im Englischen wird diese Stromführung auch als *Cross-Flow*¹ bezeichnet. Die Querstromführung wird als Standard in der Membrantechnik angewendet.

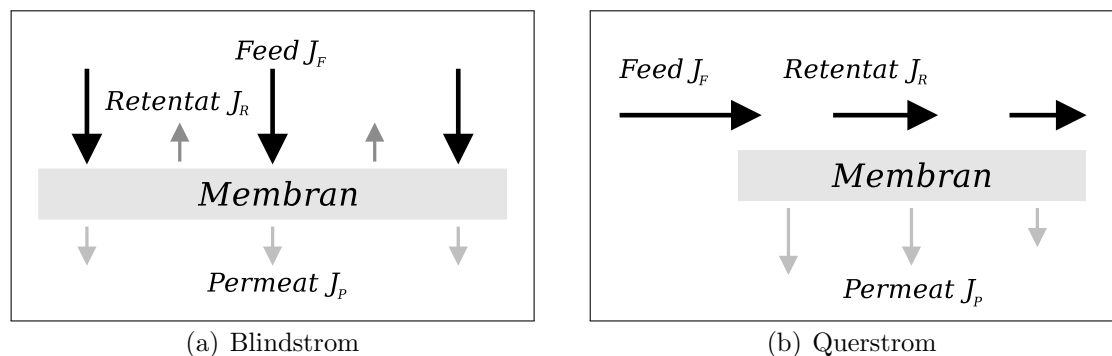


Abbildung 2.5: Retentatstromführung

Bei der Permeatstromführung lassen sich vier verschiedene Zustände definieren. Mit dem Gegenstrom wird der Permeatstrom entgegen der Fließrichtung des Retentats geführt (vgl. Abb. 2.6(a)). Beim Gleichstrom besitzen Retentat- und Permeatstrom dieselbe Fließrichtung (vgl. Abb. 2.6(b)). Der Permeat-Kreuzstrom wird rechtwinklig zum Retentat geführt (vgl. Abb. 2.6(c)). Durch die, in dieser Arbeit verwendete, Membrantasche (vgl. Abschn. 5.2) entstehen aufgrund der Radialströmung im inneren Permeatraum der Tasche, makroskopisch betrachtet, alle beschriebenen Konstellationen (vgl. Abb. 5.11).

Der Orthogonalstrom (vgl. Abb. 2.6(d)) entspricht einer Annahme frei abfließenden Permeats. Das Permeat bleibt dabei unbeeinflusst von Zusammensetzungen der umgebenden Permeatströmung und kann durch dispersive oder konvektive Effekte in der Zusammensetzung nicht verändert werden.

¹Wobei hier *cross* von *across* = *entlang* bzw. *queren* abgeleitet ist und nicht von *cross* = *Kreuz*.

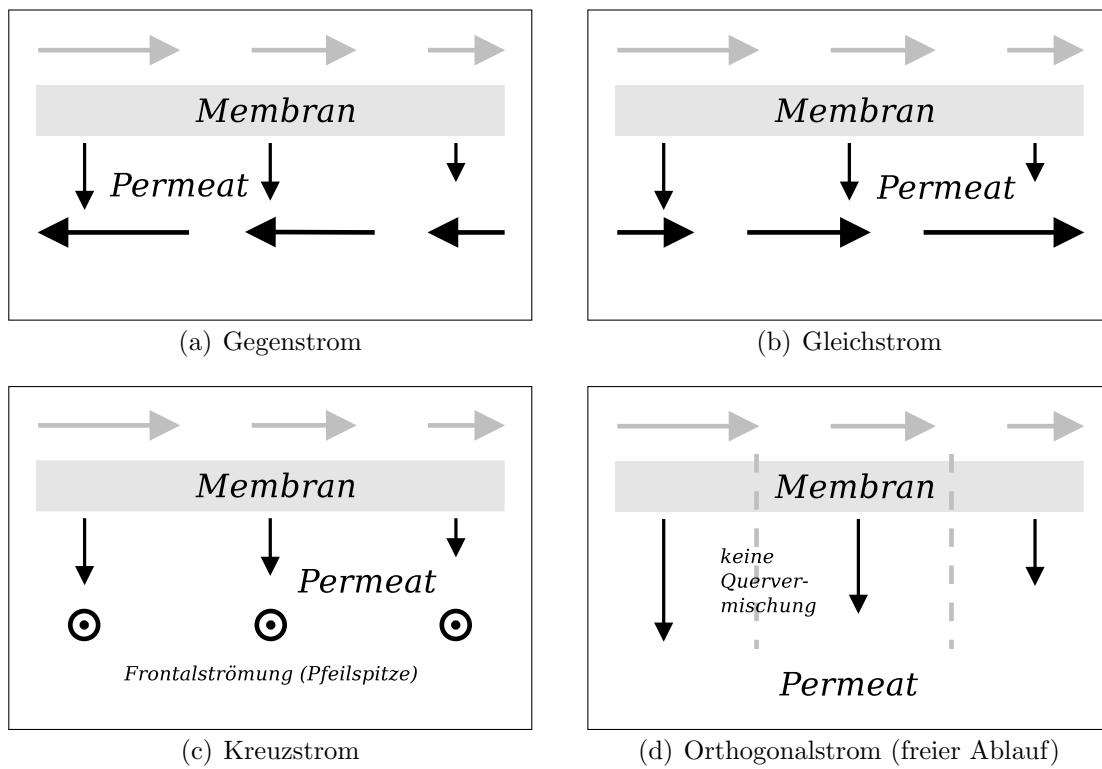


Abbildung 2.6: Permeatstromführung

Die Annahme des orthogonal frei abfließenden Permeats bildet einen Teil der Grundlagen für die Übertragung der Membrancharakteristik aus Experimenten auf das Simulationsmodell. Diese Stromführung entspricht bei mikroskopischer Betrachtung nahezu den realen Verhältnissen in dieser Arbeit. Denn dispersions- oder konvektionsbedingte Konzentrationsveränderungen an der Permeatseite einer Membran-Entität sind hier vernachlässigbar (vgl. Abschn. 5.1.5). Etwaige Beeinflussungen durch Umgebungsgradienten werden dazu noch von der porösen Trägerschicht gedämpft. In größerem Maße kommt der Permeatdruckverlust in der Trägerschicht und dem gesamten Permeatbereich zum Tragen. Kapitel 5 beschäftigt sich u.a. mit diesen Zusammenhängen.

Bei Membranprozessen kann auch die Verwendung eines Spülstroms (*purge* oder *sweep*) interessant sein [13]. Dem Zulauf, des im Gleichstrom oder Gegenstrom geführten Permeats, wird dabei ein Fluidstrom zum Zweck der Triebkraftsteigerung aufgegeben. Hinzugegeben wird entweder eine neue Komponente oder ein Teil des aufgereinigten Retentats. Die Wirkung eines Spülstroms hängt vom Typ des Membranmoduls und dem Trennziel des Prozesses ab. Außerdem wird das Permeat verunreinigt und nimmt in der Menge zu, was wieder zu erhöhtem Aufwand bei der Realisierung des Vakuums führt. Ein Spülstrom soll für den experimentellen Teil dieser Arbeit nicht relevant sein. Diese besondere Verschaltung soll bei Bedarf aber Berücksichtigung in einem Auslegungswerkzeug finden können (vgl. Abschn. 6.1.3).

Analytische Betrachtungen zum transmembranen Fluss

Kernaspekt der Dampfpermeation mit organischen Membranen ist der Transport von Fluiden durch homogene Polymerfilme. An der Membranoberfläche findet Sorption statt. Gemischanteile lösen sich in der Membrantrennschicht und diffundieren entlang eines Konzentrationsgradienten hindurch, um auf der Rückseite der Trennschicht wieder zu desorbieren. Allgemein kann der Transportmechanismus in der Membran mit diesem Lösungs-Diffusions-Modell (Schritt II) beschrieben werden:

I Diffusion durch die Grenzschicht zur Membran

- II a) Sorption in die Membran
- b) Diffusion durch die Membran
- c) Desorption aus der Membran

III Konvektion von der Membran durch die Trägerstruktur

Die Schritte I und III erweitern die Betrachtung auf die Grensräume der Trennschicht. Weitere Annahmen, Bedingungen und Auswirkungen des Modells befinden sich u.a. in [41].

Die Diffusion läuft langsamer ab als die Sorption und wesentlich langsamer ab als die Desorption, deshalb ist eine Gleichgewichtsannahme des chemischen Potentials an der Membranoberfläche eine sinnvolle Näherung [26]. Die Trennschicht wird als hochviskose Flüssigkeit gesehen. Mit den Permeanden einer binären Sorptiv-Mischung bildet sich ein ternäres Sorbat-Gemisch.

Die abgebildeten Stoffprofile (vgl. Abb. 2.7) sind rein qualitative Darstellungen und gelten für eine isotrope Trägerschicht. In der Trägerschicht führt der Druckverlust zum nicht-linearen Konzentrationsverlauf (vgl. Abb. 2.7(a)). Der Sprung zum Permeat-Bulk entsteht durch das porenbildende Stützmaterial der Trägerschicht. Die Druckabhängigkeit eines dampf- oder gasförmigen Zustands ist im Konzentrationsverlauf zu berücksichtigen. Konzentration und Massenanteil führen, u.a. dadurch, zu qualitativ unterschiedlichen Verhältnissen in der Membran. Die Betrachtung des Massenanteils vereinfacht deshalb eine Beschreibung.

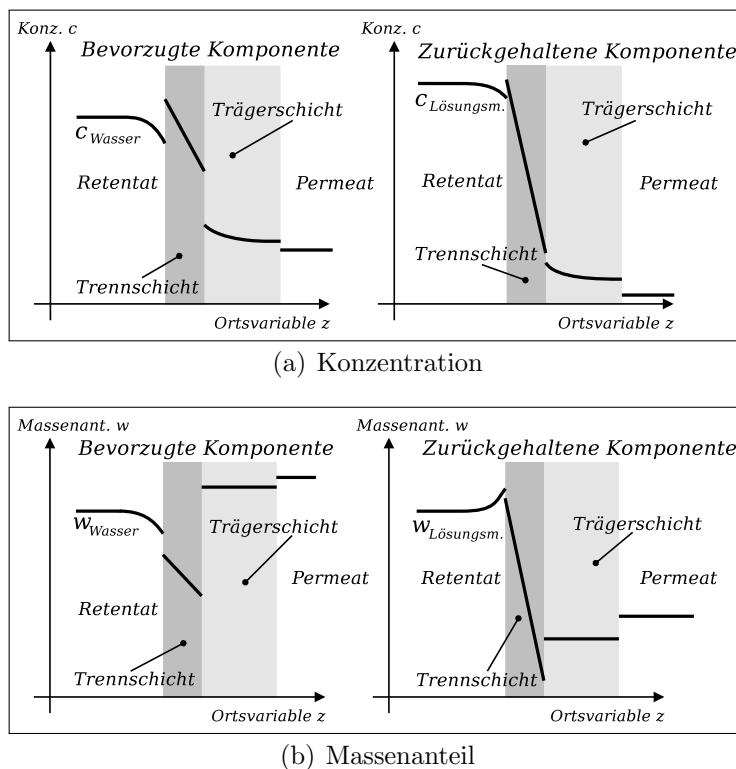


Abbildung 2.7: Stoffprofile an einem Membranquerschnitt (ohne Vlies)

Die Triebkraft des transmembranen Stofftransports wird allgemein als Differenz des chemischen Potentials zwischen Retentatseite¹ und Permeatseite der Membran definiert.

Analytisch betrachtet ist die Zusammensetzung auf der Retentatseite zum Zeitpunkt des transmembranen Stofftransports an einem infinitesimalen Membrandiskret ein Wert, der weder der Feedzusammensetzung noch der Retentatzusammensetzung entspricht. Dies soll nachfolgend durch den Index FR ausgedrückt werden.

Mit der Definition des chemischen Potentials [41]

$$\mu_i(T, P, x_i) = \mu_i^0(T, P^0) + \Re T \ln a_i(T, P^0, x_i) + \tilde{V}_i(P - P^0) \quad (2.1)$$

folgt bei Idealität für das partielle molare Volumen [28] und Annahme eines Dampfgemisches mit der Aktivität

$$a_i^G = \frac{f_i^G}{f_{i0}} = \frac{x_i P \varphi_i}{f_{i0}} \quad (2.2)$$

die Differenz des chemischen Potentials:

$$\Delta\mu_i = \Re T \ln(x_{FR,i} \varphi_i \frac{P_R}{f_{i,0}}) - \Re T \ln(x_{P,i} \varphi_i \frac{P_P}{f_{i,0}}) \quad (2.3)$$

Bei den relativ niedrigen Absolutdrücken in dieser Arbeit können die Fugazitätskoeffizienten vernachlässigt werden (vgl. Abschn. 6.2) und Gleichung 2.3 kann umgeformt werden zu:

$$\Delta\mu_i = \Re T \ln \frac{x_{FR,i} P_R}{x_{P,i} P_P} \quad (2.4)$$

Die Triebkraft ist also maßgeblich von Prozesstemperatur, Feed/Retentat-Anteil und Permeatdruck beeinflusst. Der Permeatanteil stellt sich durch die Membrancharakteristik bei einem angenommenen Orthogonalstrom (vgl. Abb. 2.6(d)) ein und der Retentatdruck besitzt keinen wirksamen Gradienten an der Trennschicht. Als hochviskoses, ternäres Fluid (Wasser, Lösungsmittel und Polymer) ist es nahezu inkompressibel (vgl. Abb. 2.8).

Aufgrund des von dieser Triebkraft bestimmten Sorptionverhaltens, stellt sich ein Konzentrationgradient in der Membran ein. Deshalb bewegen sich die Permeanden durch die Membran. Unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeiten (Beweglichkeit) und Sorptionseigenschaften (Konzentration) der Komponenten eines zu trennenden Gemisches,

¹Der Begriff Retentat wird hier nach der einleitend vereinbarten Begriffsklärung verwendet.

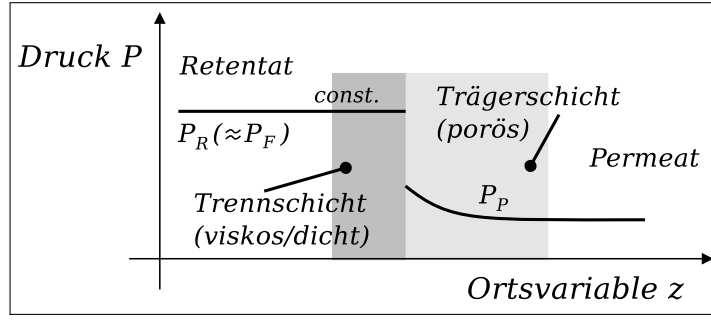


Abbildung 2.8: Druckprofil an einem Membranquerschnitt (ohne Vlies)

führen zur Trennung der Komponenten. Die Triebkraft erzeugt zwar den Permeatstrom, wirkt der Selektivität aber entgegen. Denn die Differenz des chemischen Potentials an den Grenzflächen der Trennschicht ist für die zurückgehaltene Komponente immer höher als die Triebkraft der bevorzugten Komponente.

Als Vergleichsmöglichkeit für die Trenngüte von Membranen ist die Selektivität definiert mit:

$$S_{ij} = \frac{x_{iP}/x_{jP}}{x_{iF}/x_{jF}} \quad (2.5)$$

Allerdings ist der Kennwert mit einer Reduktion von Informationen verbunden. Auf eine quantitative Erfassung der Selektivität wird in dieser Arbeit verzichtet.

Der Permeatstrom einer Komponente durch die Trennschicht wird zusammenfassend bestimmt durch [28]:

$$J_i^P = \text{Konzentration} \cdot \text{Beweglichkeit} \cdot \text{Triebkraft} \quad (2.6)$$

Die Beweglichkeit kann mit $b_{i,M}$ und der Beziehung $D_{i,0} = \Re T b_i$ aus der Nernst-Einstein-Gleichung definiert werden. Die vorteilhafte Verwendung des thermodynamischen Diffusionskoeffizienten zeigt hierbei auch, dass die Beweglichkeit in der Membran ebenfalls von der Temperatur beeinflusst wird. Damit kann die thermodynamische Diffusionsgleichung gebildet werden [26]:

$$J_i^P = -c_{i,M} \cdot \frac{D_{i,M,0}}{\Re T} \cdot \frac{\partial \mu_{i,M}}{\partial z} \quad (2.7)$$

Für den Gradienten der Triebkraft in der Membran wird hier wieder der Aktivitätsterm

aus Gleichung 2.1 verwendet:

$$J_i^P = -c_{i,M} \cdot D_{i,M,0} \cdot \frac{\partial \ln a_{i,M}}{\partial z} \quad (2.8)$$

Bei der Verwendung von PVA als Trennschichtpolymer kann davon ausgegangen werden, dass sich der Prozess oberhalb dessen Glas temperatur befindet (vgl. Abschn. 2.1.1). Durch Plastifizierungseffekte und die starke Wasseraufnahmefähigkeit setzt eine Trennschichtquellung an der Oberfläche ein. Das Sorptionsvermögen steigt weiter mit zunehmender Quellung. Dies bedeutet eine positive Abweichung vom Henry-Gesetz bzw. einen progressiven Verlauf der Sorptionsisotherme nach Flory-Huggins:

$$\ln a_i = \ln \Phi_i + \left(1 - \frac{\tilde{V}_i}{\tilde{V}_{Pol}}\right) \Phi_{Pol} + \chi_{i,Pol} \Phi_{Pol}^2 \quad (2.9)$$

Dabei steht a_i für die Aktivität des Permeanden in der Membran, Φ_i und Φ_{Pol} stehen für die Volumenanteile von Permeand und Polymer. \tilde{V}_i und \tilde{V}_{Pol} stehen für die molaren Volumina von Permeand und Polymer. $\chi_{i,Pol}$ ist ein binärer Wechselwirkungsparameter. Dabei kann angenommen werden, dass das Volumen des Permeanden vernachlässigbar klein im Gegensatz zum Polymervolumen ist. Der Quotient daraus kann also ebenfalls vernachlässigt werden. Gleichung 2.9 vereinfacht sich dadurch in die übersichtlichere Form:

$$\ln a_i = \ln \Phi_i + \Phi_{Pol} + \chi_{i,Pol} \Phi_{Pol}^2 \quad (2.10)$$

Die progressive Sorption an der retentatseitigen Oberfläche kann bei hohen Wasseranteilen zur Zerstörung der Membran führen. Als Gegenmaßnahme kann die erhöhte Vernetzung des Polymers, evtl. mit der Hilfe von Füllstoffen, zu einer Stabilisierung führen.

Die erhöhte Sorption führt zu einer weiteren Quellung, die sich in die Trennschichttiefe fortsetzt und damit auch die Diffusion beeinflusst. Dadurch vergrößern sich die Zwischenräume der Polymerketten und die Beweglichkeit der Permeanden. Die thermodynamischen Diffusionskoeffizienten werden konzentrationsabhängig. Dieses Verhalten wird von *Fang* im Free-Volume-Modell durch einen exponentiellen Zusammenhang beschrieben [12]:

$$D_i = D_{iM,0} \exp\left(\frac{B_{d,i}}{V_f}\right) \quad (2.11)$$

Dabei wird für das freie Volumen V_f eine lineare Zunahme mit der Temperatur ange-

nommen. Eine Näherung dieses Modells wird mit der Beschreibung der Permeanz in Abhängigkeit von Temperatur und Feed/Retentatpartialdruck möglich [26].

$$Q_i = Q_{i,0}(T) \exp(m_i(T) p_{i,FR}) \quad (2.12)$$

Die Erkenntnisse von *Fang* führen zu der Aussage, dass die Zunahme der Permeanden in einer Membran, die sich im gummiartigen Zustand oberhalb oder nahe an der Glasübergangstemperatur befindet, also bei starker Quellung, erheblich zur Vergrößerung des Diffusionskoeffizienten bzw. zur Zunahme der Permeanz führen, verbunden mit einer Steigerung des Permeatstroms. Darüberhinaus werden die Komponentenströme durch Mitnahmeeffekte (z.B. gemeinsame Reibung) voneinander abhängig [19]. Dies ist in Experimenten durch eine verringerte Selektivität bzw. abnehmenden Wasseranteil des Permeats bei maximalen Permeatströmen sichtbar (vgl. Abb. 4.24).

Um die Konzentrationsabhängigkeit des thermodynamischen Diffusionskoeffizienten oder des Fickschen Diffusionskoeffizienten zu berücksichtigen gibt es verschiedene Modelle. Bei diesen analytischen Transportmodellen ist der Nachteil, dass sie eine Vielzahl von Parametern aus systematischen, langwierigen Grundlagenuntersuchungen benötigen [36].

In dieser Arbeit wird im weiteren Verlauf ein praxisnaher semi-empirischer Ansatz verfolgt, der die Grundlagenuntersuchungen zur Modellierung vereinfacht.

Semi-empirischer Ansatz zum transmembranem Fluss

Die Membraneigenschaft Permeanz Q_i (vgl. Gl. 2.12) ist aus den Experimenten einfacher berechenbar. Der funktionelle Zusammenhang kann aus der Permeation idealer Gase aus Gleichung 2.8 abgeleitet werden:

$$J_i = -c_{i,M} D_{iM,0} \frac{\partial \ln a_{i,M}}{\partial z} \quad (2.8)$$

Die Abweichung vom linearen Sorptionsansatz wird also bei der Herleitung vernachlässigt. Durch die Verwendung von Daten aus Experimenten werden die Vereinfachungen allerdings wieder kompensiert. Der lineare Ansatz nach *Henry* $c_{iM} = S_i a_i$ mit S_i als Sorptionskoeffizient und konstantem thermodynamischem Diffusionskoeffizienten

führt zu:

$$J_i = -S_i D_{iM,0} \frac{d a_{i,M}}{d z} \quad (2.13)$$

Durch Integration mit den Randbedingungen der Triebkraft an den Grenzflächen, mit δ als Schichtstärke, folgt:

$$J_i = \frac{S_i D_{iM,0}}{\delta_M} (a_{i,FR} - a_{i,P}) \quad (2.14)$$

Für die Definition der Aktivität bei Dämpfen gilt mit Gleichung 2.2:

$$J_i = \frac{S_i D_{iM,0}}{\delta_M f_{i0}} (x_{i,FR} P_{FR} \varphi_{i,FR} - x_{i,P} P_P \varphi_{i,P}) \quad (2.15)$$

Bei Vernachlässigung der Fugazitätskoeffizienten (vgl. Abschn. 6.2) und durch Zusammenfassen der einzelnen Materialeigenschaften lässt sich nun die flächenbezogene Membraneigenschaft Permeanz bilden:

$$Q_i = \frac{J_i}{(x_{i,FR} P_{FR} - x_{i,P} P_P) A_M} \quad (2.16)$$

Die Permeanz stellt eine triebkraftbereinigte Materialeigenschaft der Komposit-Membran für die jeweilige Komponente dar. Also Einflüsse der Trennschicht, der Trägerschicht und des Stützvlies werden gemeinsam betrachtet. Sie ist der Quotient aus dem partiellen Permeatstrom einer einzelnen Komponente, bezogen auf die Durchtrittsfläche sowie auf die Partialdruckdifferenz als Triebkraft für die jeweilige Komponente. In der Modellierung können Drücke und feed- bzw. retentatseitige Stromanteile damit als Designgrößen verwendet werden. Unter der Voraussetzung, dass die partiellen Permeatstromdichten berechnet werden sollen und keine weiteren limitierenden Annahmen getroffen werden (vgl. Abschn. 6.2).

In Simulationen wird zur Vereinfachung, im Gegensatz zum kontinuierlichen abreißen in einem Bilanzraum, konstante Retentatzusammensetzung angenommen, also wird streng genommen ideal durchmisches Feed/Retentat vorausgesetzt. Dies kann im praktischen Versuch annähernd durch relativ hohe retentatseitige Strömungsgeschwindigkeiten in

Relation zur Abreicherung erreicht werden, also $j_P \ll j_R$. Bei der Erfassung der Membrancharakteristik in Labor- und Technikumexperimenten mittels kleiner Membranproben wird nun die Gesamtpermeatstromdichte und die Permeatzusammensetzung im Sinne einer konservativen Worst-Case-Simulation auf die gemessene Feedzusammensetzung bezogen. Weiterhin kann, zumindest in Labor- und Technikumversuchen, von einem konstantem Druck im Retentatbereich ausgegangen werden. Da die Anlagen meist den Feeddruck messen und durch ein Druckhalteventil im Retentatausgang regeln, kann auch der Feeddruck für die Berechnung der Permeanz verwendet werden:

$$Q_i = \frac{J_i}{(x_{i,F}P_F - x_{i,P}P_P) A_M} \quad (2.17)$$

Dadurch wird die Möglichkeit einer rigorosen Betrachtung zugunsten dieses, durch einfache Messungen unterstützten, semi-empirischen Ansatzes aufgegeben. Die Bestimmung erfolgt durch folgende Messdaten:

Gesamtpermeatstromdichte ist der gesamte Permeatmassenstrom, bezogen auf die jeweilige Membranfläche. Für den industriellen Einsatz soll eine möglichst hohe Stromdichte erzielt werden, um die Stofftrennung mit möglichst geringer Fläche bei hohem Durchsatz durchführen zu können.

Permeatzusammensetzung zeigt die Qualität der Trennung durch eine Membran. Unabhängig davon, ob das Produkt in einem Prozess als Permeat oder Retentat abgezogen werden soll, wird in der Regel eine hohe Permeatreinheit angestrebt, also ein hoher Anteil der schneller permeierenden Komponente. Im ersten Fall, um eine hohe Produktreinheit zu erzielen, im zweiten Fall, um Produktverluste zu vermeiden.

Die Trenncharakteristik von Dampfpermeationsmembranen mit binären Gemischen wird experimentell als Funktion der Feedzusammensetzung, bezogen auf eine festgelegte Komponente (Wasser) bei konstantem Druck bestimmt. In dieser Arbeit sind konstante Permeanzen für variierende Stoffanteile sowie lineare und nicht lineare Kurvenverläufe ermittelt worden:

$$Q_i = \text{const} \quad (2.18)$$

$$Q_i = f(w_{F, \text{Wasser}}) \quad (2.19)$$

Permeanzen, die zusätzlich von der Temperatur abhängig sind, können in der Permeatfluss-Gleichung mit einem rein empirischem Arrheniusansatz erweitert werden [14] [35].

$$J_i = Q_i^{ref} (x_{iF} P_F - x_{iP} P_P) \exp \left(\frac{E_{A,i}}{\Re} \left(\frac{1}{T_F} - \frac{1}{T^{ref}} \right) \right) \quad (2.20)$$

Der Arrhenius-Zusammenhang gilt allerdings nur für einen kleinen Bereich der Retentatzusammensetzung. Ein Arrheniusansatz ist besonders bei Pervaporation und Gaspermeation interessant. Da aber die Temperatur in der Dampfpermeation an den Sattdampfdruck gekoppelt ist, erübrigt sich meist die unabhängige Betrachtung des Temperatureinflusses. Vorausgesetzt, dass man dabei von der Überhitzung des Feeds absieht, was allerdings zu nachteiligen Effekten für die Dampfpermeation mit geschlossenen Polymermembranen führt (vgl. Abschn. 5.1.1).

Die Permeanzen sollten, wenn möglich, für die entsprechenden Feedparameter experimentell überprüft werden bzw. sollte sichergestellt werden, dass sie im entsprechendem Intervall gültig sind (vgl. Abb. 4.20).

Joule-Thomson-Effekt

Gase können sich unterhalb einer spezifischen Temperatur durch Expansion abkühlen. In der Gaspermeation werden Permanentgase verwendet. Bedingt durch die hohe Druckdifferenz kommt dieser Effekt zum Tragen [1]. Bei der Dampfpermeation wird zwar im Vergleich dazu mit einer gemäßigten Druckdifferenz gearbeitet, aber auch hier kann ein Temperatureffekt in Experimenten und Simulationen mit Auswirkungen auf den Stofftransport festgestellt werden (vgl. Abschn. 5.1.4).

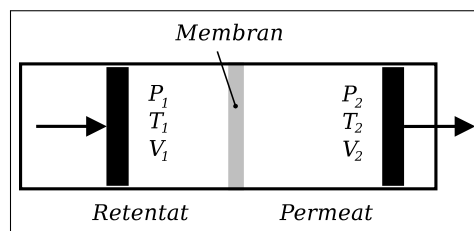


Abbildung 2.9: Joule-Thomson-Versuch

Während des Trennprozesses wird an einem Membran-Bilanzraum Arbeit verrichtet (vgl. Abb. 2.9):

$$W = W_1 + W_2 = P_1 V_1 - P_2 V_2 \quad (2.21)$$

Bezieht man die innere Energie in die Betrachtung mit ein und nimmt einen adiabaten Bilanzraum ohne Wärmezufuhr ($Q = 0$) an, folgt:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W = W \quad (2.22)$$

Mit Gleichung 2.21 in Gleichung 2.22 ergibt sich daraus:

$$U_1 + P_1 V_1 = U_2 + P_2 V_2 \quad (2.23)$$

Dies bedeutet mit $H = U + PV$ eine isenthalpe Prozessbedingung. Aus einer Zustandsgleichung lassen sich, bei Kenntniss von P_1, P_2, V_1 und der Bedingung $H = \text{const}$, die Größen V_2 und T_2 berechnen.

Für eine Zustandsänderung mit infinitesimaler Druckänderung $dP = P_2 - P_1$, ergibt sich die Temperaturänderung zu:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H dp \quad (2.24)$$

Wobei mit

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \quad (2.25)$$

der Joule-Thomson-Koeffizient definiert ist. Wenn μ_{JT} positiv ist, kühlt sich das Fluid durch eine Entspannung ab. Bei negativem μ_{JT} erwärmt es sich. Für

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = 0 \quad (2.26)$$

kann eine Inversionskurve im P/T-Diagramm gezeichnet werden, die einen Überblick zum Realverhalten bei der Expansion gewährt. Die Inversionstemperaturkurve von Wasserdampf liegt weit über den Prozessbedingungen dieser Arbeit.

Die Berechnung der Temperaturerniedrigung des Permeats durch Entspannung bei isothermer Feed/Retentat-Stromführung, kann über eine Stoffbilanz mit gekoppelter Energiebilanz erfolgen. Isotherme Feed/Retentat-Stromführung bedeutet hierbei, dass die Membran unrealistisch als stoffdurchlässige, aber annähernd adiabate Grenze betrachtet wird und das kältere Permeat dadurch theoretisch keine Energie durch einen Temperaturgradienten aus dem Retentat beziehen kann. Die Enthalpien der Bilanzströme, Feed

und Retentat, sind u.a. durch die Standardbildungsenthalpien, Verdampfungsenthalpien und Wärmekapazitäten der Gemischkomponenten berechenbar. Die Temperatur des Permeats ergibt sich damit aus der Enthalpiedifferenz von Feed und Retentat, der partiellen Permeatströme und des Permeatdrucks. In Abschnitt 6.2 wird das Gleichungssystem dazu aufgestellt und Abschnitt 5.1.4 beschreibt die praktischen Auswirkungen des Joule-Thomson-Effekts auf die Dampfpermeation.

2.1.3 Anlagentechnik

Eine Membran-Trennanlage kann als kontinuierliches Verfahren (vgl. Abb. 2.10) oder in Batch-Fahrweise (vgl. Abb. 2.11) realisiert werden. Bei Letzterer wird die Vorlage solange zirkulierend abgereichert, bis das Trennziel, die Reinheit des Retentats, erreicht ist. Dabei bietet sich allerdings ein Pervaporationsverfahren an, denn die Feedvorlage wird hierbei nicht verdampft und als Retentat wieder kondensiert, um flüssig zurück in den Feedbehälter zu gelangen. Der Aggregatzustand des Feed eines kontinuierlichen Verfahrens hängt davon ab, ob der Feedstrom aus einem Vorlagebehälter einer unabhängigen Dampfpermeation oder als *Downstream*-Prozess, direkt an eine bestehende Anlage zum Hybridprozess (vgl. Abb. 2.12) gekoppelt wird. Flüssigkeit die ggfs. zugeführt wird, muss durch einen Totalverdampfer vollständig verdampft werden.

In dieser Arbeit wird allerdings der energetisch aufwendige Batch-Betrieb der Dampfpermeation zu Versuchszwecken mit einer Permeatrückführung durchgeführt (vgl. Abb. 2.11).

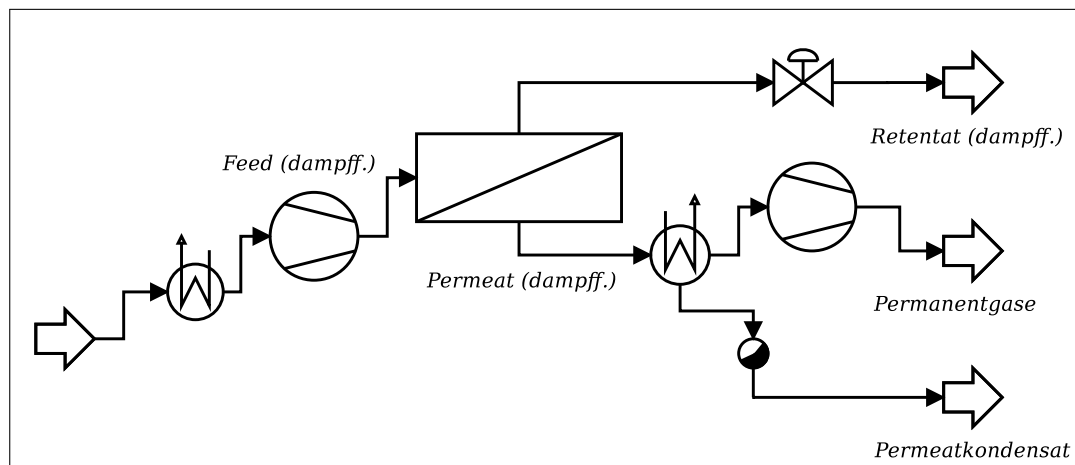


Abbildung 2.10: Dampfpermeation als kontinuierliches Verfahren

Neben verfahrenstechnischen Standardkomponenten, wie Verdampfer, Überhitzer, Verdichter, Wärmetauscher bzw. Vorwärmer, Retentatkondensator und Druckhalteventil,

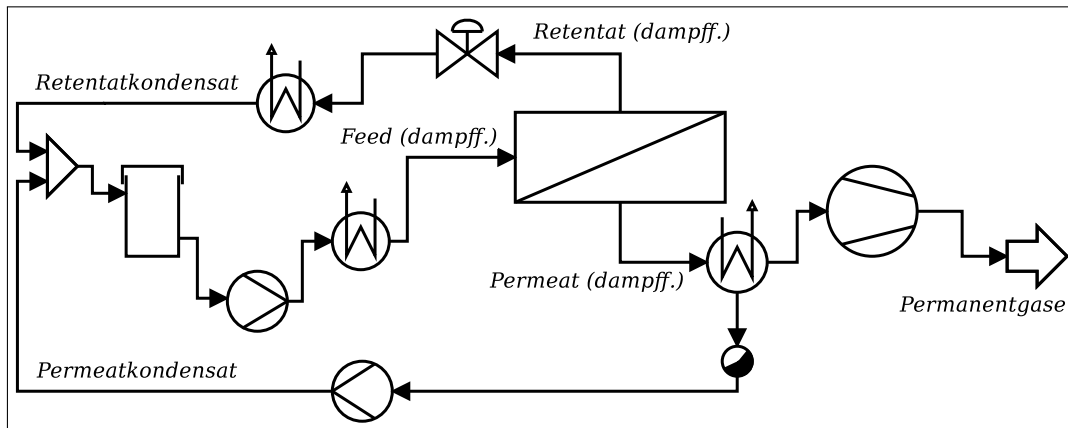


Abbildung 2.11: Batch-Dampfpermeation mit Permeatrückführung zu Versuchszwecken

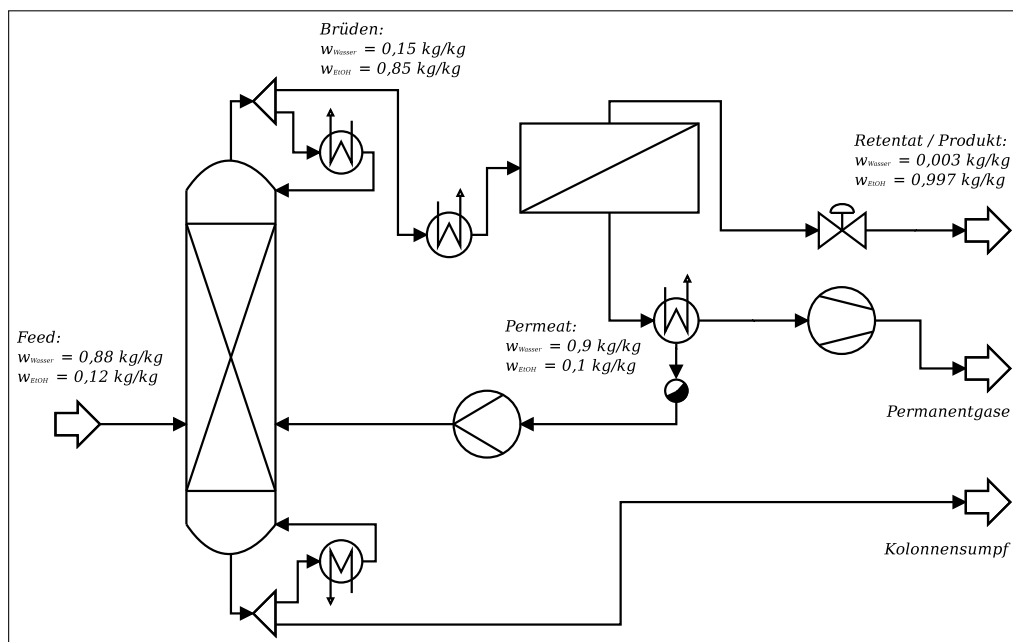


Abbildung 2.12: Hybridanlage bestehend aus Rektifikation und Dampfpermeation

besteht eine Dampfpermeationsanlage zur Entwässerung von Lösungsmitteln aus den beiden folgenden Hauptprocesseinheiten *Membranmodul* und *Vakuumsystem*.

Membranmodul

Die zentrale Processeinheit ist das Membranmodul. Im Allgemeinen ist dies eine leicht skalierbare, modulare Konzeption, die den Einsatz in kleinen und mittleren Anlagen mit Produktkapazitäten von 100 kg/h bis 1000 kg/h ermöglicht [29].

Zum Stand der Technik gehören Plattenmodule, die aus Stapeln von Flachmembranen bestehen. Dabei können flexible Polymermembranen oder starre anorganische Membranen eingesetzt werden. Sie sind in Rahmen eingesetzt und werden mit Dichtungen aus Elastomeren oder Graphit abgedichtet. Die Strömungsführung kann durch Querströme auf der Retentat- und der Permeatseite erfolgen, die in allen Richtungen zueinander geführt werden können.

Verbreitet sind auch Rohrbündelmodule, deren Membranrohre aus Silica- oder Zeolithmembranen bestehen. Für kleine Anlagen werden die geometrisch verwandten Hohlfadenmodule mit verschiedenen organischen Membranen verwendet.

Spiralwickelmodule bestehen aus einer flexiblen Polymer-Flachmembran, die zu einer einzelnen Tasche verschweisst ist. Im Innern der Tasche befindet sich ein Permeatspacer, der dem Permeat in der Tasche erlaubt, abgeführt zu werden. Die rechteckige Tasche ist an einer Seite unverschweisst und wird über diese Öffnung mit einem zentralen Permeatsammelrohr verbunden, sodass Permeat aus der Tasche durch einen abgedichteten Schlitz in das Permeatsammelrohr abgezogen werden kann. Die Membrantasche wird zusammen mit einem Retentatspacer mehrfach um das Permeatsammelrohr gewickelt. Durch den Retentatspacer kann die Membran des Spiralwickels längs zum Permeatsammelrohr mit dem abzureicherndem Feedgemisch angeströmt werden. Bei einem Modul diesen Typs, befinden sich die Querströmungen auf Retentat- und Permeatseite in einem Kreuzstrom zueinander.

Bei dem, in dieser Arbeit Anwendung findendem Taschenmodul, werden einzelne randverschweißte Membrantaschen mit einem Loch in der Mitte auf einem perforierten Permeatsammelrohr aufgereiht (vgl. Abb. 2.13). Dabei können Taschen durch Umlenkscheiben zu einem Kompartiment zusammengefasst und von den benachbarten Kompartimenten abgetrennt werden. Die Umlenkscheiben dichten an einem Randabschnitt nicht mit dem Mantelrohr ab und lassen durch diesen Spalt Retentat strömen. Durch einen Seitenwechsel des Spalts mäandert Retentat durch die seriellen Kompartimente eines

Moduls. Die Taschen können mit abnehmender Zahl in den einzelnen Kompartimenten angeordnet werden. Dadurch wird der Querschnitt des Strömungskanals verringert und die Überströmungsgeschwindigkeit bei abnehmendem Retentat konstant gehalten. Am Einlauf des Moduls befindet sich ein Prallblech, welches eine ähnliche Form wie die Umlenkscheiben hat und die Taschen vor dem einströmendem Dampfstrahl schützen soll. In den Membrantaschen abgezogenes Permeat wird in das zentrale Permeatsammelrohr geleitet und kann von dort abgeführt werden.

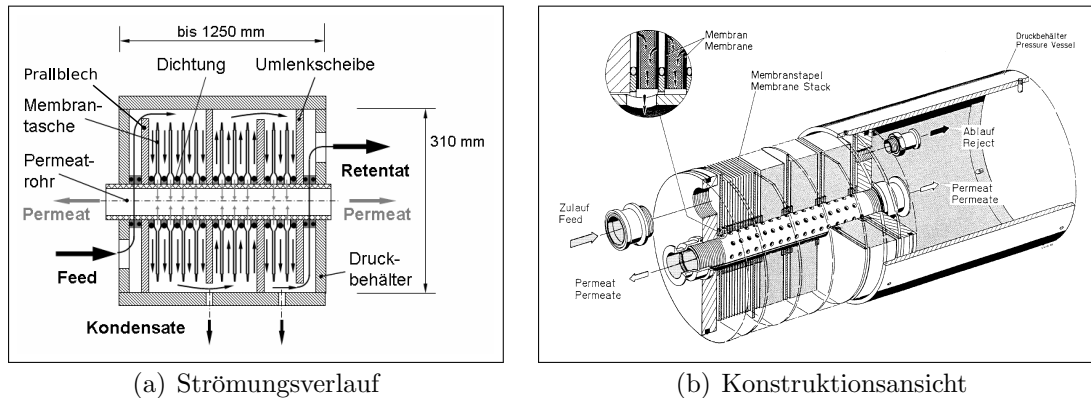


Abbildung 2.13: Taschenmodul [21]

Die Membrantaschen besitzen zwei Aussenlagen Membranmaterial und dazwischen Permeatspacer. In der Mitte befindet sich ein Drainagering (vgl. Abschn. 5.2).

Die Taschen werden auf dem Sammelrohr mit Spannhülsen zu einem Stapel zusammengepresst und durch Kopfscheiben in dem gehohnten Modulmantelrohr abgedichtet. Alle Abdichtungen, abgesehen von Schweißnähten der Taschen, werden durch O-Ringe, u.a. zwischen den Taschen, realisiert. Besonders wichtig ist es, die Beständigkeit der O-Ring-Werkstoffe mit dem Einsatzgemisch abzugleichen.

Vakuumsystem

Durch permeatseitigen Unterdruck wird die Triebkraft des Prozesses und die Abfuhr des permeierenden Fluids gewährleistet. Das Vakuumsystem der Anlage besteht aus einer oder mehreren Vakuumpumpen und einem Kühlsystem zur Kondensation des Permeats. Die Vakuumpumpen führen die nicht kondensierbaren Teile, also Permanentgase bzw. Leckluft, ab. Besonders beim Anfahren der Anlage oder durch Inertisierung, ist dies unumgänglich. Der Permeatkondensator erzeugt den eigentlichen Unterdruck im stationärem Betrieb. Durch die Temperatur des Kondensators und dem Dampfdruck des kondensierenden

Permeats wird der Permeatdruck eingestellt. In Labor- und Technikumanlagen kann auch nur eine Vakuumpumpe zur Erzeugung des Permeatdrucks eingesetzt werden. In größeren Anlagen und bei hohen Permeatströmen wäre dies jedoch unwirtschaftlich.

Im Technikummaßstab und kleineren Industrieanlagen hat sich die Verwendung von Flüssigkeitsringpumpen bewährt. Sie sind einfach aufgebaut und verbinden Leckluftabsaugung mit Abzug des kondensierten Permeats. Ggfs. muss bei einer Kreisfahrweise des Flüssigkeitsringfluids auf eine Regeneration und Kühlung geachtet werden. Die Flüssigkeit kann auch direkt den Prozess verlassen, was bei hohem Wasserverbrauch und Spuren von Lösemitteln allerdings unwirtschaftlich und belastend für Abwasseraufbereitungssysteme sein kann.

2.2 Einsatzgemische

Dieses Technologiepaket zur Entwässerung von Lösungsmitteln verwendet Komponenten, die mit Wasser ein Azeotrop bilden und als Reinstoff in industrierelevanten Mengen gebraucht werden. Es sind binäre Mischungen aus Wasser und dem entsprechenden organischem Lösungsmittel.

Die verwendeten binären Stoffgemische haben ein positives Azeotrop (Temperaturminimum), also eine positive Abweichung vom *Raoult'schem Gesetz*. Eine Entmischung in zwei Phasen kann ebenfalls bei einigen Zusammensetzungen stattfinden. Dabei besteht die Möglichkeit, dass im Dampf-Flüssig-Gleichgewicht ein Heteroazeotrop aus der theoretischen Gesamtzusammensetzung in der Mischungslücke entsteht.

Die Polarität der Reinstoffe bestimmt entscheidend die Gemischeigenschaften. Dabei hat z.B. Sauerstoff eine höhere Elektronegativität gegenüber dem Wasserstoffatom. Daraus folgt eine negative Polarität auf der Seite des Sauerstoffs und die Entstehung eines Dipols. Aufgrund dieses Dipols gibt es ausgeprägte zwischenmolekulare Anziehungskräfte. Wasser hat deshalb die höchste Wärmekapazität und spezifische Verdampfungsenthalpie der Flüssigkeiten. Alkohole besitzen dadurch ebenfalls relativ hohe Siedepunkte im Vergleich zu Homologen der Stammverbindung, die um eine Methyleinheit verlängert, annähernd dieselbe molare Masse besitzen (z.B. Ethanol vs. Propan). Methanol und Aceton sind aufwendiger mit einer organischen hydrophilen Membran von Wasser zu trennen und wurden in den Experimenten nicht getestet. Ihre Molekülstruktur zeigt eine hohe Polarität und kann als Beispiel für die derzeitigen Grenzen einer sinnvollen Membrantrennung dienen. Van-der-Waals-Kräfte führen weiterhin zu einer Steigerung des Siedepunktes mit zunehmender Länge des Alkylrestes. Dies wird auch von der Oberflächengröße des

Moleküls beeinflusst. Stark verzweigte, kugelförmige Moleküle besitzen einen kleineren Siedepunkt als langgestreckte primäre Alkohole.

EIGENSCHAFT	WASSER	EtOH	IPA	I-BuOH	2-BuOH	MEK	DIMENSION
Summenformel	H ₂ O	C ₂ H ₆ O	C ₃ H ₈ O	C ₄ H ₁₀ O	C ₄ H ₁₀ O	C ₄ H ₈ O	÷
Molare Masse	18,02	46,07	60,1	74,12	74,12	72,11	[g mol ⁻¹]
Dichte ¹	1	0,79	0,78	0,8	0,81	0,81	[g cm ⁻³]
Brechungsindex ¹	1,33	1,3638	1,37927	1,396	1,397	1,379	÷
Siedetemperatur ¹	100	78	82	108	99	80	[°C]
Dampfdruck ¹	23	58	43	12	17	105	[hPa]
Verdampfungsenthalpie ¹	2259	879	663	579	550	434	[kJ kg ⁻¹]
Wärmekapazität ¹	4,19	2,40	2,54	2,40	2,57	2,19	[kJ kg ⁻¹ K ⁻¹]

Tabelle 2.1: Zusammenfassung der Reinstoffeigenschaften [2]

Tabelle 2.1 zeigt eine Zusammenfassung der Reinstoffeigenschaften aller verwendeten Gemischkomponenten. Aus einem Vergleich der Daten lassen sich die bisherigen Aussagen zum Trennverhalten im Membranprozess, u.a. durch Siedepunkt, Molekülgröße, Polarität und Wärmekapazität, ableiten.

Das Einsatzgemisch Ethanol / Wasser stellt die Standardtrennaufgabe zur Aufbereitung von Lösungsmitteln in dieser Arbeit dar. Die Erkenntnisse aus den Experimenten dieses Gemisches mit variierenden Prozessparametern sind auf alle weiteren Einsatzgemische qualitativ übertragbar. Alle Einsatzgemische wurden außerdem in Labor- und Technikumexperimenten mit der modifizierten Membran bzgl. ihrer Trenncharakteristik untersucht.

Die Varia zu den Gemischkomponenten wurden der freien Enzyklopädie *Wikipedia* entnommen [47] [50] [46] [45] [44] [48]. Alle maßgeblichen Zahlenwerte stammen aus einer verifizierten Stoffdatenbank [2].

2.2.1 Ethanol / Wasser und Rohethanol-Destillat

Ethanol (*EtOH*, *Alkohol*) ist ein primärer, einwertiger und aliphatischer Alkanol. Die CAS-Nummer lautet 64-17-5. Unter Normalbedingungen ist die Verbindung flüssig, leicht flüchtig, farblos und brennbar. EtOH besitzt einen kurzen Kohlenwasserstoffanteil und ist dadurch relativ polar mit begrenzt unpolaren Eigenschaften. Diese Eigenschaften werden einerseits deutlich durch Hydrophilie und andererseits durch ein azeotropes Gemisch mit Wasser. Unter Normalbedingungen liegt das Azeotrop bei einem Wasseranteil von

¹Laborbedingungen bei 20 °C und 1,013 bar.

0,04 kg/kg und ca. 78 °C. EtOH ist mit Wasser über den gesamten Konzentrationsbereich mischbar.

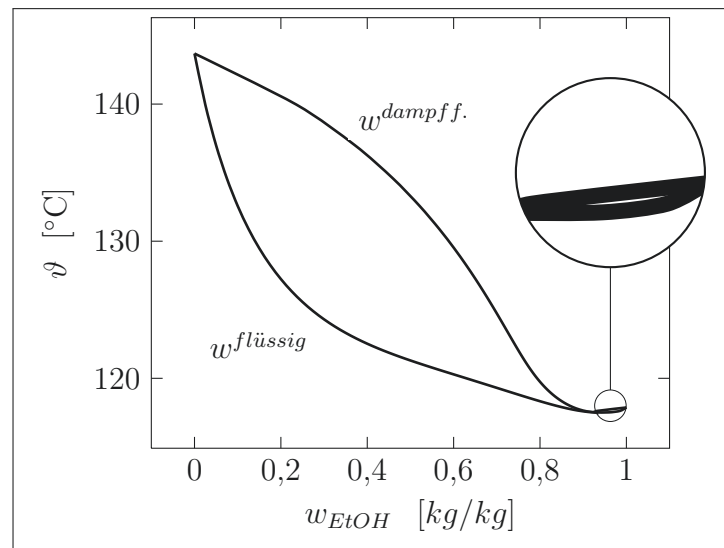


Abbildung 2.14: EtOH / Wasser VLE (*NRTL*) bei 4 bar [2]

Großtechnisch erfolgt die Herstellung durch anaerobe Fermentation aus Biomasse. Dabei wird durch Gärung von stärke- oder zuckerhaltigen Ausgangsstoffen bis zu einem Ethanolvolumenanteil von 0,2 l/l fermentiert. Die möglichen Anteile unterscheiden sich durch die verschiedenen Hefestämme bzw. Mikroorganismen. Es wird als Lösungsmittel für die weitere Synthese in der Industrie und in alkoholischen Getränken verwendet. EtOH ist energetisch direkt nutzbar als Kraftstoff, außerdem werden seine Derivate (ETBE) als Zusatz für Kraftstoff verwendet.

Rohethanoldestillat wurde im Rahmen dieser Arbeit in Pilotexperimenten eingesetzt, um die Haltbarkeit der Membran und der verwendeten Dichtungsmaterialien unter Realbedingungen zu testen. In geringen Mengen enthält Rohethanoldestillat aggressive Bestandteile, wie z.B. Aldehyde. Weitere maßgebliche Komponenten sind höhere Alkohole, Fettsäureester, Terpene und Furfurale. Die exakte Zusammensetzung ist im Anhang mit einem Analysereport angegeben (vgl. Abb. A.4). Außerdem befinden sich noch Schwebstoffe im Destillat und damit teilweise im Dampf des Totalverdampfers der Pilotanlage. Die Foulingneigung der Membran mit Rohethanoldestillat sollte untersucht und mit geeigneten Querstromgeschwindigkeiten bzw. Scherkräften des Retentats vermindert werden.

2.2.2 2-Propanol / Wasser

2-Propanol (*IPA*, *Isopropanol*) ist ein sekundärer, einwertiger und aliphatischer Alkanol. Die CAS-Nummer lautet 67-63-0. Die Verbindung ist eine farblose, leicht flüchtige und brennbare Flüssigkeit unter Normalbedingungen. IPA ist mit Wasser in jedem Verhältnis homogen mischbar. Es bildet jeweils mit einer Reihe Lösungsmitteln ein Azeotrop. Mit Wasser bildet sich ein Azeotrop bei 80,4 °C und 0,121 kg/kg Wasseranteil unter Normalbedingungen. Abbildung 2.15 zeigt das Dampf-Flüssig-Gleichgewicht bei 4 bar mit dem Azeotrop.

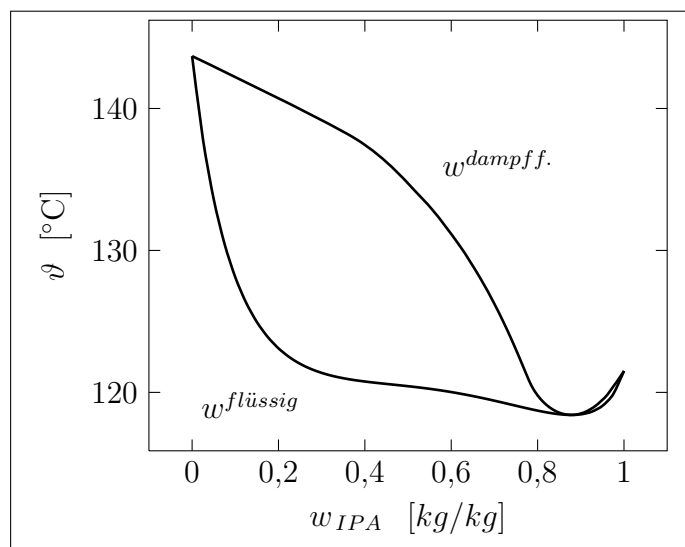
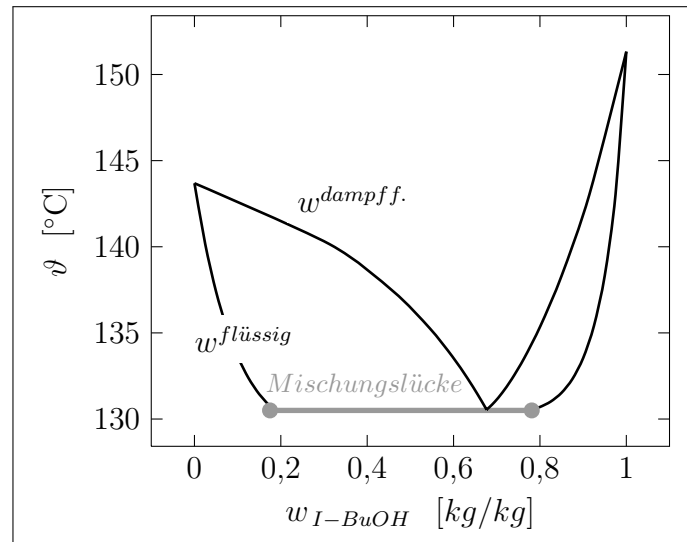


Abbildung 2.15: IPA / Wasser VLE (*NRTL*) bei 4 bar [2]

Die Herstellung erfolgt durch Hydratisierung von Propen oder Hydrierung von Aceton. Die Verbindung findet Verwendung als Bestandteil von Desinfektionsmitteln, als Lösungsmittel, für die Extraktion, als Reinigungsmittel und als Entschäumer.

2.2.3 2-Methyl-1-propanol / Wasser

2-Methyl-1-propanol (*I-BuOH*, *Isobutanol*, *2-Methyl-1-propanol*) ist ein primärer, einwertiger, aliphatischer Alkanol. Die CAS-Nummer lautet 78-83-1. I-BuOH ist farblos und brennbar. Es lässt sich mit gängigen organischen Lösungsmitteln, wie Ethern, Alkoholen, Ketonen und Aldehyden, unbegrenzt mischen. Darüberhinaus bildet die Verbindung mit verschiedenen anderen Lösungsmitteln azeotrop siedende Gemische. In Wasser ist I-BuOH begrenzt löslich und bildet in der Mischungslücke ein Heteroazeotrop bei 90 °C und 0,3 kg/kg Wasseranteil.

Abbildung 2.16: I-BuOH / Wasser VLE (*NRTL*) bei 4 bar [2]

Die Herstellung kann mit dem *ABE-Prozess* durch Mikroorganismen biologisch erfolgen, ähnlich wie 1-Butanol. I-BuOH tritt dabei gemeinsam mit seinem Isomer 1-Butanol auf. Die Gewinnung durch Oxosynthese und nachfolgender Hydrierung der entstandenen Aldehyde oder durch Hydrocarbonylierung von Propen, sind ebenfalls denkbare Produktionsprozesse. I-BuOH wird als Verdünner bzw. Zusatz in Nitrocelluloselacken, in synthetischen Harzen, in Reinigungsmitteln, in Druckfarben oder als Lösungsmittel zur Synthese von Weichmachern und Estern verwendet, z.B. bei der Produktion von Riechstoffen und Aromen. Die Verbindung ist nutzbar als Kraftstoff. Im Langstrecken-Motorsport wird sie zurzeit erprobt.

2.2.4 2-Butanol / Wasser

2-Butanol (*2-BuOH*) ist ein sekundärer, einwertiger und aliphatischer Alkanol. Die CAS-Nummer lautet 78-92-2. 2-BuOH bildet mit Wasser ein Heteroazeotrop in der Mischungslücke bei $88,5^{\circ}\text{C}$ und $0,32 \text{ kg/kg}$ Wasseranteil. 2-BuOH ist mit vielen organischen Lösungsmitteln beliebig mischbar.

Auch die Herstellung dieses Butanol-Isomers kann, ähnlich wie 1-Butanol und Isobutanol, biologisch durch Mikroorganismen mit dem *ABE-Prozess* erfolgen. Eine synthetische Gewinnung ist durch Oxosynthese und nachfolgender Hydrierung der entstandenen Aldehyde oder Hydrocarbonylierung von Propen möglich. 2-BuOH ist Bestandteil in Bremsflüssigkeiten, Abbeizmitteln und dient als Xanthogenat zur Herstellung von Flotationsmitteln. Desweiteren ist es Bestandteil von Mischlösungsmitteln. Man nutzt es auch

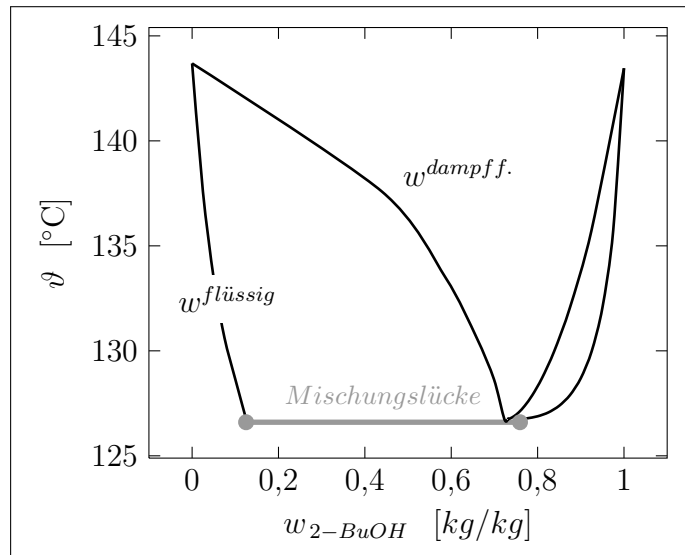


Abbildung 2.17: 2-BuOH / Wasser VLE (*NRTL*) bei 4 bar [2]

zur Synthese von Estern.

2.2.5 Butanon / Wasser

Butanon (*MEK*, *Methylethylketon*, *2-Butanon*) ist ein strukturell einfaches Keton. Die CAS-Nummer lautet 78-93-3. Es ist eine niedrig viskose und farblose Flüssigkeit, die unter Normaldruck bei 80 °C siedet. Azeotrop siedende Gemische werden mit MEK und einigen Lösungsmitteln gebildet. Wasser bildet ein Azeotrop bei 73,5 °C und 0,11 kg/kg Wasseranteil. MEK ist in Grenzen mit Wasser löslich und bildet eine Mischungslücke (vgl. Abb.2.18). Unter den Druckbedingungen des getesteten Dampfpermeationsprozesses bei 4 bar, bildet das Gemisch allerdings kein Heteroazeotrop.

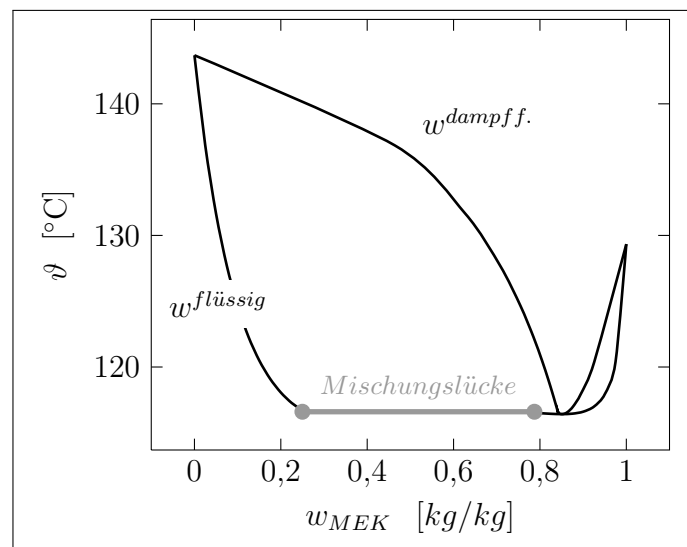


Abbildung 2.18: MEK / Wasser VLE (*NRTL*) bei 4 bar [2]

MEK wird in großen Mengen als industrielles Lösungsmittel gewonnen. MEK wird teilweise durch Hydratation von 2-Buten und anschließender Dehydrierung des entstandenen 2-BuOH hergestellt. Eine andere Möglichkeit ist die direkte katalytische Oxidation von n-Butan. MEK ist wie Aceton ein gutes Lösungsmittel. Es wird vorwiegend als Lösungsmittel für Vinylharze und Nitrozelluloselacke und Polystyrol verwendet. Da es auch viele Kunststoffe angreift, ist es nicht zur Reinigung von Kunststoffgegenständen geeignet. Wegen des ähnlichen Siedepunktes, wird es als Vergällungsmittel für EtOH verwendet. Außerdem wird es in zunehmendem Maße als Zusatz für Kraftstoffe verwendet, um die Oktanzahl zu erhöhen.

2.3 Konkurrierende Trennverfahren

Ziel der Arbeit ist die effiziente Trennung von azeotropen bzw. engsiedenden Gemischen. Diese Gemische mit dem Trennfaktor $\alpha = 1$ bzw. geringer relativer Flüchtigkeit, lassen sich durch gewöhnliche Rektifikation entweder gar nicht trennen (Azeotrop) oder nur mit energetischem und konstruktivem Aufwand. Azeotrope Gemische sind durch Sonderverfahren trennfähig. Zum Stand der Technik für diese Trennaufgabe gehören die folgenden etablierten Trennverfahren:

VERFAHREN	CHARAKTERISTIKA UND EINSATZBEISPIELE	VOR- (V) UND NACHTEILE (N)
Pervaporation	Membranverf. mit flüssigem Feed (VLE-unabh.) / Absolutierung von Lösungsmitteln (hydrophil oder organophil)	N: Verringerung des Permeatflusses durch Abkühlung / V: Kontinuierlich / V: Einfache Regelung
Druck- bzw. Temperaturwechseladsorption (PSA bzw. TSA)	Festbett aus Silica-gel, Zeolithen oder Aktivkohle (VLE-unabh.) / Absolutierung von Gas- und Dampfgemischen	N: Abnahme der Adsorptionsfähigkeit → diskontinuierlich / N: Energieintensiver als Membranverf. / V: Einfache Regelung
Extraktivrektifikation	Verschaltung zweier Kolonnen (VLE-abh.) / Erhöhung von α durch Zugabe eines schwerer flüchtigen Schleppmittels / Geeignet für hohe Mengen abzutrennender Komponente / Trennung org. Flüssigkeiten (Benzol-Cyclohexan)	N: Aufwendige Regelung / N: Verunreinigung durch umwelt- bzw. gesundheitsschädliche Schleppmittel / N: Energieintensiver als PSA bzw. TSA / V: Kontinuierlich
Azeotroprektifikation	Verschaltung zweier Kolonnen (VLE-abh.) + Dekanter / Erzeugung eines ternären, leichtsied. Heteroazeotrops durch Schleppmittel mit vergleichbarem Dampfdruck wie abzutrennende Komponente / Geeignet für geringe Mengen zu entfernender Komponente / Ethanol-Absolutierung	Nach- und Vorteile vergleichbar mit Extraktivrektifikation
Zweidruckrektifikation	Verschaltung zweier Kolonnen (VLE-abh.) mit unterschiedlichem Betriebsdruck / Voraussetzung ist eine deutliche Sensitivität der binären, azeotropen Zusammensetzung von Druck bzw. Temp. / Trennung von Tetrahydrofuran und Wasser	V: Vermeidung von Schleppmitteln / N: Energieintensiver als PSA bzw. TSA / V: Kontinuierlich / V: Einfache Regelung

Tabelle 2.2: Konkurrenzverfahren der Dampfpermeation

3 Experimentalanlagen

LICHTMIKROSKOPISCHE Aufnahmen und Querschnittaufnahmen eines Rasterelektronenmikroskops dienen der visuellen Untersuchung des Kompositschichtaufbaus der Membran (vgl. Abschn. 4.1). Durch die Anwendung von Blasendruck- und Wasserflussmessungen konnten Untersuchungen zur morphologischen Güte der Trägerschicht, vor und einleitend zu dieser Arbeit, erfolgen (vgl. Abschn. 4.1.1). Mit Blasendruckmessungen kann der größte Porendurchmesser und die Porenverteilung an der Oberfläche eines Probe-Stanzlings ermittelt werden. Der Porendurchmesser lässt Rückschlüsse auf die Qualität der Membranstützschrift zu. So kann ein großer Porendurchmesser zu einer Fehlstelle nach der Beschichtung mit dem eigentlichen Membranfilm führen. Durch Wasserflussmessungen kann die Porosität der Membranstützschrift abgeschätzt werden.

Experimente zur Charakterisierung und Überprüfung der Beständigkeit von Membranproben wurden an Membrananlagen im Labor- und Technikummaßstab durchgeführt (vgl. Abschn. 4.3). Mithilfe einer Pilotanlage konnte die Konfektionierung einzelner Taschen sowie die Bestückung eines Kompartiments im Membrantaschenmodul, gemeinsam mit der Geometrie, überarbeitet werden (vgl. Kap. 5). Für die Analyse der Proben aus den verwendeten Experimentalanlagen wurde eine entsprechend abgestimmte Probenanalytik aufgestellt.

3.1 Membrantestzellen und -module

Testzelle

Flachmembranproben (vgl. Abb. 4.3), die mit einer Rundlingstanze ausgeschnitten wurden, konnten mit der Membrantestzelle in Labor- und Technikumanlage (vgl. Abb. 3.4 bzw. Abb. 3.5) experimentell untersucht werden. Vorteil der Stanze ist das schnelle, präzise Ausschneiden ohne dabei die Schnittkanten zu beschädigen. Die Membrantestzelle (vgl. Abb. 3.1) ist massiv gestaltet, um u.a. nach einer Aufwärmphase die Temperatur bei Experimenten konstant zu halten. Die wesentlichen Konstruktionsdetails der Testzellen

aus den beiden Anlagen sind vergleichbar, wobei der Durchmesser der Membranprobe in der Testzelle der Pervaporation-Laboranlage ca. 130 mm beträgt und in der Testzelle der Dampfpermeation-Technikumanlage ca. 90 mm. Bei der Berechnung der aktiven Membranfläche muss die Verschattungsfläche der Probe durch den abdichtenden O-Ring abgezogen werden. Das Material der O-Ringe wurde entsprechend der Beständigkeit gegen die verschiedenen Einsatzgemische angepasst.

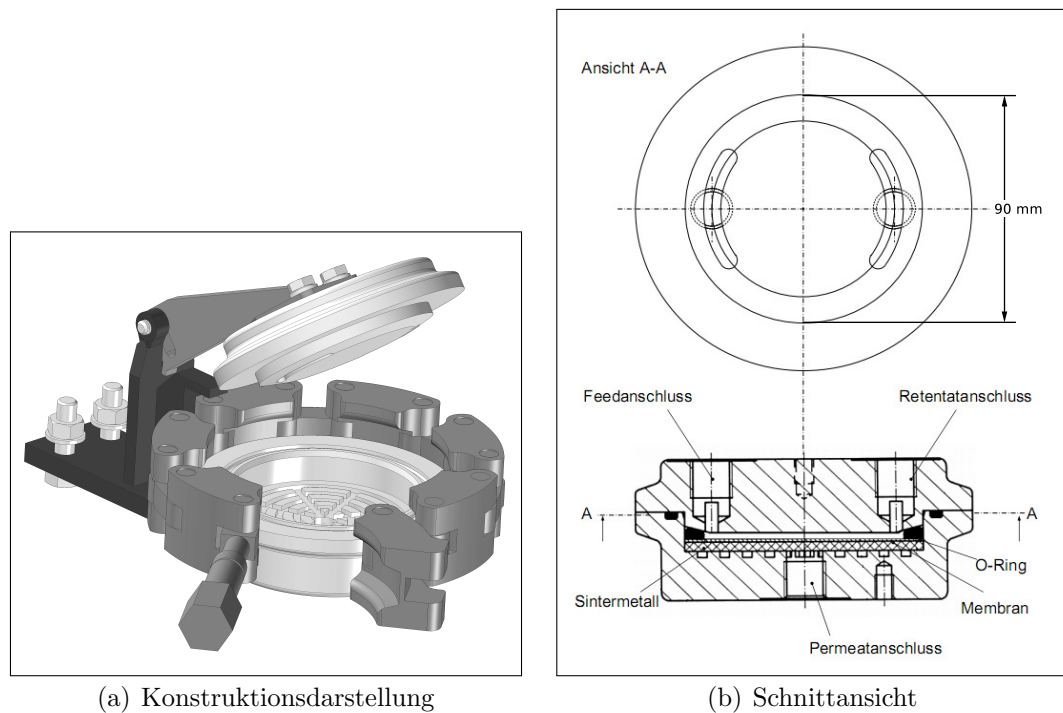


Abbildung 3.1: Membrantestzelle der Dampfpermeation-Technikumanlage [21]

Die Testzellen bestehen aus zwei Halbschalen, die bis zu 10 bar durch einen Spanningring druckfest zusammengehalten werden. Sie besitzen im Innern ausgesparte Hohlräume, die als Retentat- und Permeatkanal ausgearbeitet sind. In der Technikumanlage wird die Membranprobe auf einer permeatseitigen Sintermetallplatte, zwischen oberer Testzellen-Halbschale und der unteren Halbschale, eingelegt. Durch den, auf der nach unten gerichteten Trennschicht, aufliegenden O-Ring wird die Membran fixiert und abdichtet¹.

In der Pervaporation-Laboranlage erfolgt die Ausrichtung der Membran mit der Trennschicht nach oben. Anstatt der Sintermetallplatte kommt hier eine beschichtete Feinlochscheibe zum Einsatz.

¹Abbildung 3.1 zeigt den beschriebenen Aufbau an einer ähnlichen Membrantestzelle mit der Trennschicht nach oben.

Der Feedstrom tritt in der Dampfpermeation-Testzelle durch den Zulaufanschluss über einen nierenförmigen Einlass ein, überströmt gleichmäßig die Membran und verlässt die Testzelle wieder über den gegenüberliegenden, ebenfalls nierenförmigen Retentatanschluss. Der, durch die Membran hindurchtretende, Permeatstrom wird der Testzelle über einen mittig angesetzten Vakuumanschluss entzogen. Permeatseitig können Druckverluste durch die Testzellenkonstruktion vernachlässigt werden. Lediglich membraninherente Druckverluste der Trägerstruktur (vgl. Abb. 4.1) finden sich in den Messungen der Membrancharakteristik wieder. Außerdem kann durch die großzügigen Permeatkänäle und den zentralen Vakuumanschluss freier Ablauf bzw. Orthogonalstrom (vgl. Abb. 2.6(d)) des Permeats angenommen werden.

Eintaschenmodul

Diese Moduleinheit (vgl. Abb. 3.2) ist besonders druckfest, da sie für Membrananwendungen mit gesteigerten Drücken entworfen wurde. Das Modul ist für die Aufnahme einer einzelnen Membrantasche konstruiert.

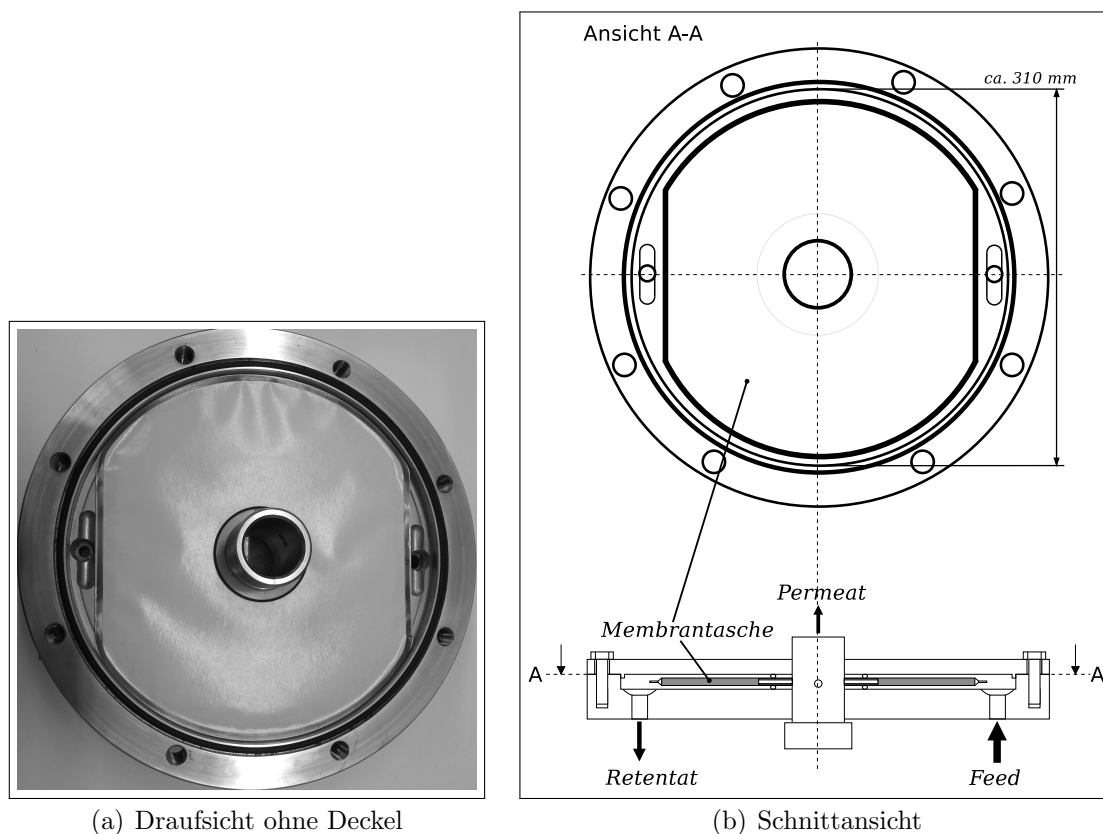


Abbildung 3.2: Eintaschenmodul

Die Feed- und Retentatanschlüsse sind an der unteren Stirnseite des Eintaschenmoduls angebracht. Das Permeat kann einseitig nach oben abgeführt werden (ggfs. auch beidseitig).

Einkompartimentmodul

Mehrere Membrantaschen können zu einem Kompartiment zusammengefasst werden. Der Membranstapel wird in das Druckrohr des Moduls (vgl. Abb. 3.3) eingesetzt und beidseitig durch Kopfscheiben abgedichtet.

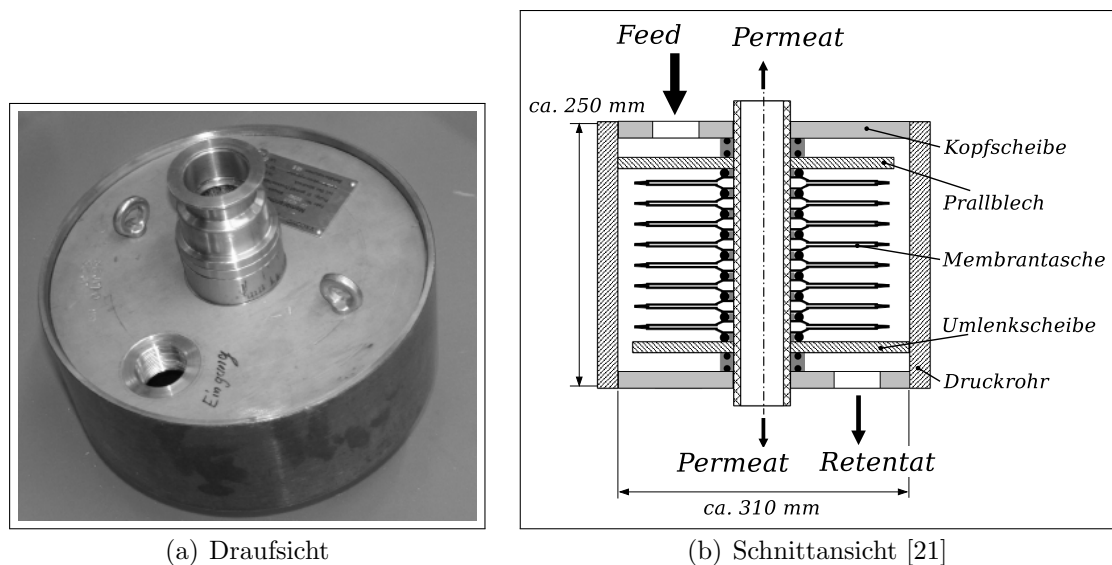


Abbildung 3.3: Einkompartimentmodul

Die Anzahl von Membrantaschen in dem Kompartiment kann variiert werden. Zwischen 4 und 8 Taschen wurden in dieser Arbeit in dem Modul verwendet. Die Feed- und Retentatanschlüsse sind jeweils an den Stirnflächen angebracht. Abbildung 2.13 zeigt den Strömungsverlauf im Taschenmodul mit mehreren Kompartimenten. Das Prallblech am Feedanschluss ermöglicht eine Schonung der Taschen nahe des Einlaufs sowie eine Homogenisierung und Beruhigung der Retentatströmung.

3.2 Pervaporation-Laboranlage

Eine Pervaporation-Laboranlage, die unter atmosphärischen Druckbedingungen betrieben wird, stellt die einfachste Experimentalanlage in diesem Projekt dar (vgl. Abb. 3.4). Mit ihrer Hilfe können mit geringem Vorbereitungsaufwand Permeationscharakteristiken,

Beständigkeit des Membranmaterials und Fertigungsqualität von Proben aus Membranchargen überprüft werden. Die Ergebnisse lassen Rückschlüsse auf die spätere Performance der Membran in der Dampfpermeationsanwendung zu (vgl. Abschn. 4.3). Im Anhang befindet sich ein Fließbild zu dieser Anlage (vgl. Abb. A.1).

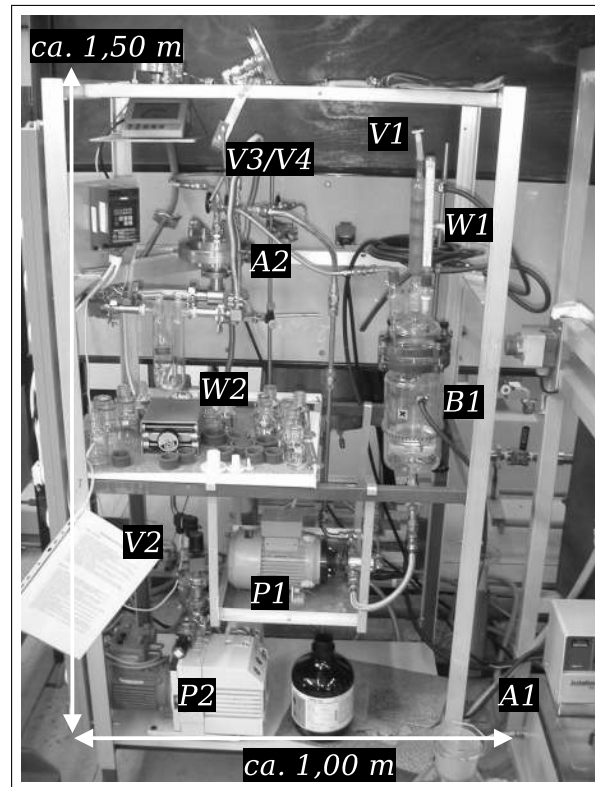


Abbildung 3.4: Pervaporation-Laboranlage

Die Anlage besteht aus einem temperaturresistentem, zweiwandigem und damit beheizbarem Glas-Vorlagebehälter (*B1*) mit Rücklaufkühler (*W1*) für die Rezirkulation entstehender Dämpfe. Auf dem Kühler befindet sich ein einfaches Überdruckventil (*V1*) mit Adsorptionsröhrchen. Ein Thermostat (*A1*) wird für die Erhitzung des Heizmediums verwendet, welches zwischen Vorlagebehälter und Thermostat kontinuierlich zirkuliert. Die interne Steuerung des Thermostats misst dabei die Temperatur am Retentatananschluss der Membrantestzelle (*A2*) und regelt diese auf den entsprechend eingestellten Wert. Durch eine Zahnradpumpe (*P1*) wird der Feedstrom erzeugt. Die Steuerung der Pumpengeschwindigkeit und damit die Überströmungsgeschwindigkeit des Fluids an der Membran wird über einen Wechselstrom-Frequenzumrichter auf einen konstanten Wert eingestellt. Die Geschwindigkeit des Feedstroms muss dabei so hoch sein, dass die Abreicherung des Vorlagegemisches vernachlässigt werden kann und konstante Stoffanteile

auf der gesamten Membranoberfläche angenommen werden können. Dies kann zusätzlich durch den geringen Permeatfluss der Pervaporation gelten. Außerdem wird angenommen, dass die Abreicherung durch den Batch-Betrieb der Feedvorlage über die Experimentzeit vernachlässigbar ist, soweit eine Abreicherung der Vorlage bei einem Langzeitexperiment nicht dem Ziel des Experiments entspricht. Auf der Permeatseite wird das Vakuum durch eine Drehschieberpumpe ($P2$) erzeugt. Diese Vakuumpumpe besitzt eine konstante Drehzahl. Darum geschieht die Unterdruck-Steuerung durch ein Magnetventil ($V2$), das von einem Zweipunktregler mit Hystereseschaltung angesteuert wird und über einen internen Unterdrucksensor verfügt. Ein Bypass, durch zwei 3-Wege-Ventile ($V3/V4$) am Feed und Retentatanschluss der Membrantestzelle, erlaubt das Wechseln von Membranstanzlingen im laufenden Betrieb. Zum Auffangen und Ausfrieren des Permeats wird eine gläserne U-Rohr-Kühlfalle in einem Dewargefäß mit flüssigem Stickstoff ($W2$) verwendet. Die typische Abkühlung des Retentats durch Verdampfung von Permeat bei der Pervaporation kann durch den geringen Permeatfluss vernachlässigt werden.

Mithilfe der Pervaporation-Laboranlage konnte ein Konzept für eine Qualitätskontrolle mit automatisierter, elektrischer Permeatausfrierung im Rahmen dieses Projekts entwickelt werden [5][42]. Dadurch lässt sich auf die aufwendige Peripherie zur Versorgung der Kühlfalle mit flüssigem Stickstoff verzichten.

3.3 Dampfpermeation-Technikumanlage

Für die Charakterisierung und Entwicklung der Permeanzfunktionen von Membranproben ist eine Dampfpermeationsanlage im Technikummaßstab verwendet worden (vgl. Abb. 3.5). Ein Fließbild der Technikumanlage befindet sich im Anhang (vgl. Abb. A.2).

Mit der Anlage sind Aussagen zur Beständigkeit und Trenncharakteristik (Permeatfluss und Permeatzusammensetzung) der produzierten Membran unter Sattdampfbedingungen möglich. Die Ergebnisse sind unabhängig von den Einflüssen einer Modulgeometrie und können unter optimalen Strömungsbedingungen erstellt werden (vgl. Abschn. 3.1). Aufgrund einer angemessenen Überströmungsgeschwindigkeit wird die Zusammensetzung des Retentats an jeder Position der Membranoberfläche als gleich und dem Feedstrom entsprechend angenommen (vgl. Abschn. 2.1.2). Der Permeatstrom wird durch die Testzellengeometrie als Orthogonalstrom vorausgesetzt. Alle wichtigen Prozessdaten können automatisch aufgezeichnet und ggfs. als Designparameter geregelt werden. Typische Betriebsbedingungen der Anlage in dieser Arbeit sind Feeddrücke zwischen 1 und 5 bar,

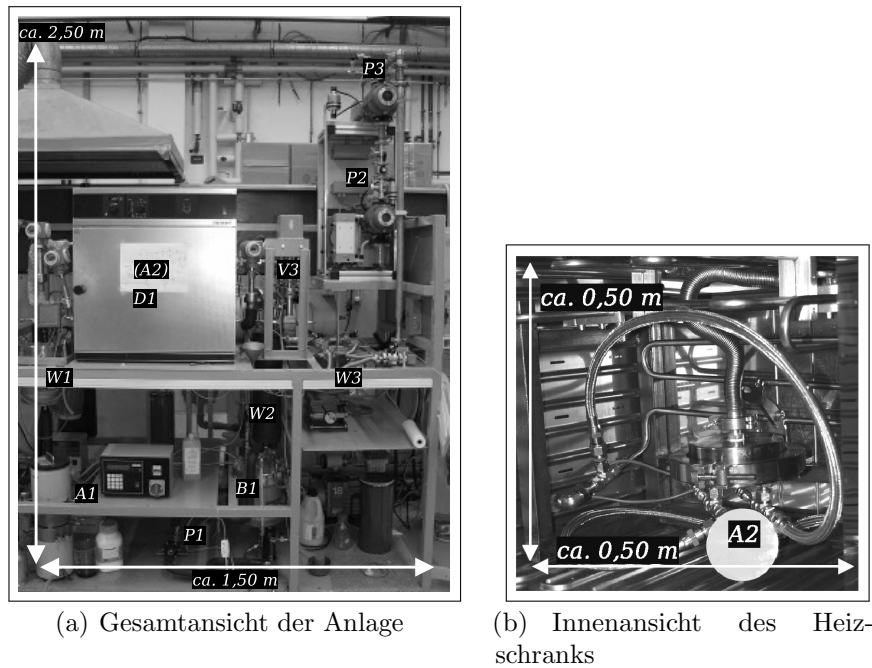


Abbildung 3.5: Dampfpermeation-Technikumanlage

Temperaturen bis 145 °C, Permeatdrücke zwischen 20 und 100 mbar und ein Feedmassenstrom von 5 kg/h.

Aus dem Vorlagebehälter ($B1$) mit einem Fassungsvermögen von 6 l wird mit Hilfe einer drehzahlgeregelten Zahnradpumpe ($P1$) das Feedgemisch kontinuierlich in den Totalverdampfer ($W1$) gefördert. Die Drehzahl kann mithilfe eines Frequenzumformers stufenlos eingestellt werden. Das Wärmeträgeröl wird durch einen externen 6 kw Thermostat ($A1$) beheizt. Der erzeugte Dampf wird in der Membrantestzelle ($A2$) über die Membran geleitet. Der Betriebsdruck lässt sich durch ein Druckhalteventil ($V3$) konstant halten. Die Sollwerteingabe dazu und die Steuerung erfolgt an einem PID-Regler an der Bedientafel. Der retentatseitig austretende Dampf wird durch das Druckhalteventil auf Betriebsdruck gehalten und danach im Wärmetauscher ($W2$) rekondensiert und auf Umgebungsbedingungen gekühlt. Vom Wärmetauscher aus gelangt die Flüssigkeit wieder in den Vorlagebehälter. Permeatseitig wird ein einstellbarer Unterdruck mithilfe von 2 Rootspumpen ($P2/P3$) erzeugt. Das abgezogene Permeat kann nach den Rootspumpen bei Umgebungsdruck mit dem Retentat vermischt und im Kühler vollständig kondensiert werden, oder in einer, als Bypass verschalteten, gläsernen U-Rohr-Kühlfalle ($W3$) mittels flüssigem Stickstoff ausgefroren werden. Die Membrantestzelle ist zur Temperierung in einem Wärmeschrank ($D1$) installiert. Um zu verhindern dass sich im Wärmeschrank eine explosionsfähige Atmosphäre bildet, kann dieser ständig mit Stickstoff gespült werden.

3.4 Dampfpermeation-Pilotanlage

Die Pilotanlage (vgl. Abb. 3.6) ist grundsätzlich für Experimente an Taschenmodulen des *HZG* konstruiert worden. Es können aber auch abweichende Modulgeometrien angeschlossen werden. Ein Fließbild der Anlage befindet sich im Anhang (vgl. Abb. A.3).

Der praktische Beitrag der sukzessiven Weiterentwicklung von Modulbestückung (vgl. Abschn. 5.3) und Membrantaschenkonnektionierung (vgl. Abschn. 5.2) für die Anforderungen des Projekts wurde an dieser Dampfpermeationsanlage durchgeführt. Strömungsgeschwindigkeit, Dampfsättigungsgrad und Konzentrationsverhältnisse lassen sich bestimmen und anpassen. Außerdem konnte die Teilkondensation des Retentats und andere Parameter, die sich sensitiv auf den Prozess auswirken, untersucht werden.

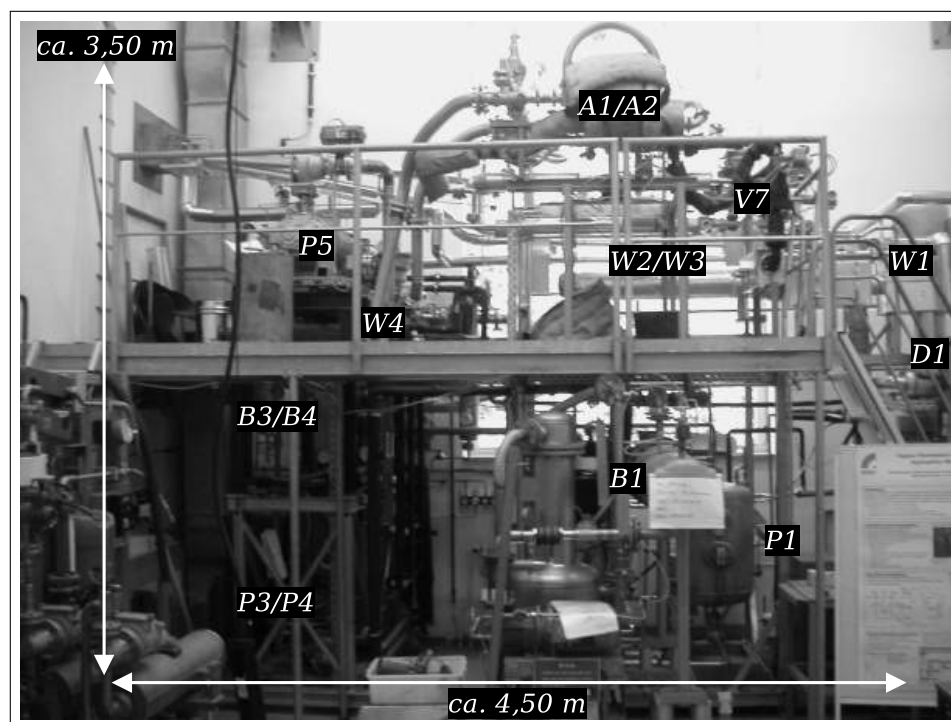


Abbildung 3.6: Dampfpermeation-Pilotanlage

Die Dampfpermeationsanlage im Pilotmaßstab kann industrielle Prozessbedingungen mit Drücken bis zu 8 bar und Temperaturen bis zu 180 °C nachstellen und alle relevanten Betriebsdaten dabei kontinuierlich ermitteln. Die Anlage ist mit zwei Membransträngen ausgestattet. In dieser Arbeit wurde lediglich ein Strang gefahren. Grundsätzlich ähnelt ihr Aufbau der Technikumanlage, da auch hierbei zu Versuchszwecken in Batch-Fahrweise mit Rekondensation des Retentats und ggfs. Rückführung des Permeats gearbeitet wird.

Das flüssige Vorlagegemisch im Vorlagetank (*B1*) wird über eine Kolbenhubpumpe

(*P1*) dem Verdampfer (*D1*) zugeführt. Diese Dosierpumpe hat einen Maximal-Durchsatz von 50 kg/h. Im Rohrschlangenverdampfer wird das Gemisch vollständig verdampft. Danach wird der Sattedampf mit einer Brüdenheizung (*W1*) überhitzt. Ein Tropfenabscheider entfernt Kondensatreste, damit nur Dampf in das Modul geleitet wird. Ein Druckhalteventil (*V7*) am Retentatabfluss hinter dem Modul stellt den Druck ein. Wärmetauscher (*W2/W3*) in den Retentatabflüssen dienen der Rückgewinnung von Energie zur Feedstrom-Vorwärmung. Zwei Schleusenbehälter (*B3/B4*) sammeln das Permeatkondensat und lassen es, periodisch durch Füllstandsmessgeräte gesteuert, in zwei Zahnradpumpen (*P3/P4*) ablaufen. Diese pumpen das Permeat in den Vorlagebehälter bei Umgebungsdruck. Die Anlage befindet sich in einem explosionsgeschütztem Raum der Zone II und ist mit Stickstoff inertisiert. Die Membranmodule (*A1/A2*) an den beiden parallelen Strängen befinden sich an der höchsten Stelle der Anlage, was für Dampfpermeationsanlagen sehr wichtig ist. Dadurch kann Kondensat nach dem Abschalten der Anlage nicht hineinfließen und während des Betriebs ohne Stauung herausfließen (vgl. Abschn. 5.1.4). Die Vakuumpumpe ist ein Schraubenverdichter (*P5*) bei dem die Saugseite zur Absaugung der Leckluft genutzt wird. Die Permeatkondensation (*W4*) und Erzeugung des Unterdrucks wird durch ein Kühlsystem realisiert, welches die Wärme an die Umgebungsluft ausserhalb des geschützten Raums abgibt.

3.5 Probenanalytik

Gas-Chromatograph

Um eine leistungsfähige Analyse-Möglichkeit für die große Anzahl von Proben zu gewährleisten, ist ein Gas-Chromatograph von *Perkin Elmer* mit Autosampler vom Typ *Auto-system* verwendet worden. Der Gas-Chromatograph verfügt über einen *Flame Ionization Detector* (FID) und einen *Thermal Conductivity Detector* (TCD), jeweils mit Injektor. Aufgrund der wasserhaltigen Proben im Rahmen dieser Arbeit konnte der eingebaute FID-Injektor nicht verwendet werden. Zur Chromatographie wurde eine gepackte Säule des Typs Porapak S (2 m) benutzt. An einem, mit Analog/Digital-Wandler, angeschlossenen PC wurde die Software *Total Chrome 6.3.2* von *Perkin Elmer* verwendet. Vor und während der Forschungsarbeiten wurde die Analyse-Einheit mit Unterstützung von *Perkin-Elmer*-Wartungspersonal kalibriert und gewartet. In einem Intervall von 60 bis 80 Proben wurde das zerstoichene Septum gewechselt. Die Injektionen für jede Probe wurden dreifach durchgeführt und das Resultat nach Feststellung der Validität (vernachlässigbare Streuung), zum arithmetischen Mittelwert verrechnet. Die Parameter-Kurven zur Berech-

nung der Gemisch-Zusammensetzung wurden für die Bereiche Feed und Retentat einzeln festgelegt. Außerdem wurden bei den Autosampler-Durchläufen Kontrollproben mit eingestellter Zusammensetzung hinzugefügt und zur Verifikation der Umrechnungs-Parameter analysiert. Zusatzstoffe wurden nicht verwendet, weil die Probenmengen gering waren und die Probe, zwecks eventueller Nachkontrolle, nicht verunreinigt werden sollte.

Labor-Refraktometer

Es hat sich gezeigt, dass die Analyse der Zusammensetzung des Permeats mit dem Gas-Chromatograph unzureichend war. Hohe Wasseranteile mit Spuren von Lösungsmitteln konnten nicht mit hinreichender Genauigkeit bzw. ohne Streuung der Ergebnisse analysiert werden. U.a. ist aus diesem Grund ein Labor-Refraktometer in die Probenanalytik einbezogen worden.

Die Konzentrationen in binären, flüssigen Gemischen, können dabei mit dem Brechungsindex des Gemisches ermittelt werden. Zur Anwendung kam ein Refraktometer des Herstellers *Krüss* mit der Bezeichnung *DR6000-T*. Es verfügt über eine kontrolliert temprierte Kuvette und leistet eine Auflösung des Brechungsindex bis 10^{-5} nD. Mittels Pipette wird eine definierte Probenmenge in die Kuvette eingefüllt. Die Handhabung ist sehr einfach, was im Gegensatz zum Gas-Chromatograph eine Fehlbedienung vermeidet. Proben aus Versuchen an den Experimentalanlagen konnten dadurch komfortabel analysiert werden.

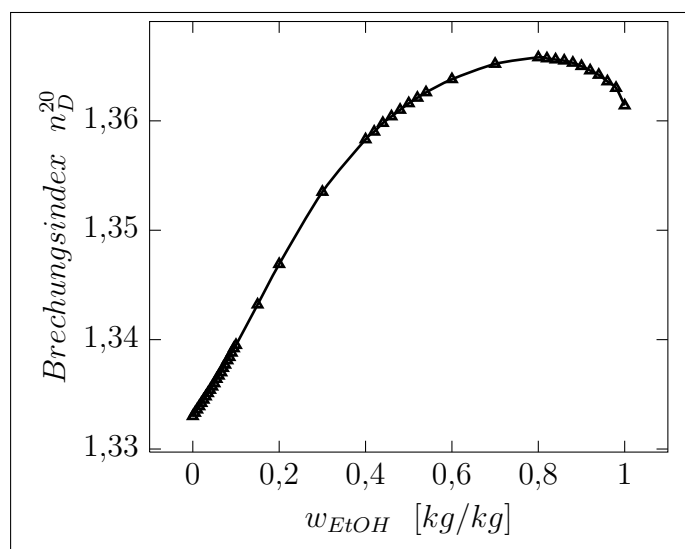


Abbildung 3.7: Brechungsindex von EtOH / Wasser bei 20 °C

Durch einen flachen Kurvenverlauf des Brechungsindex als Funktion der Gemischzusam-

mensetzung oder einem ungünstigem Verlauf mit Maxima oder Minima (vgl. Abb. 3.7), kann die Analyse erschwert werden. Im ersten Fall wird die Messung ungenau, da sich der Brechungsindex mit Änderung der Zusammensetzung mangels Sensitivität nicht signifikant ändert. Im zweiten Fall hat die Auswertung mehrere mögliche Zusammensetzungen zur Folge. Ein solcher Fall, mit einem Maximum, kann für das EtOH / Wasser Einsatzgemisch festgestellt werden (vgl. Abb. 3.7), weshalb diese entwässerten Retentatproben nicht durch ein Refraktometer ausgewertet werden konnten.

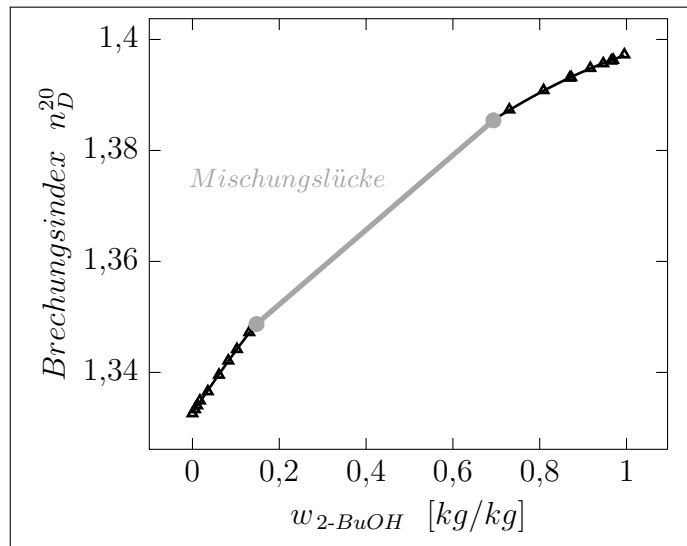


Abbildung 3.8: Brechungsindex von 2-BuOH / Wasser bei 20 °C

Für die 2-BuOH / Wasser-Einsatzmischung gilt ein annähernd linearer Verlauf. Dies allerdings mit der Ausnahme einer Mischungslücke, also der Entmischung der Proben in zwei Phasen. Dieser Umstand konnte als Vorteil genutzt werden, da Feed-, Retentat- und Permeatproben bei bestimmungsgemäßen Betrieb ausserhalb der Mischungslücke liegen sollten. Eine Entmischung weist also auf eine Fehlfunktion der Membran hin.

Das Refraktometer wurde auf Anregung dieser Arbeit durch den Hersteller Krüss mit einer neuen Software modifiziert und stellt nun, stark nicht lineare Verläufe der Konzentration als Funktion des Brechungsindex dar. Die Kurvenregression geschieht über eine kubische Gleichung:

$$n_D = A + (w_i B) + (w_i^2 C) + (w_i^3 D) \quad (3.1)$$

Die Analyse wurde für jede Probe mindestens fünfmal durchlaufen. Daraus nimmt das Gerät automatisch den arithmetischen Mittelwert. In unregelmässigen Abständen wurde auch eine Kontrollmischung verwendet, um das Gerät zu überprüfen.

4 Verbesserung einer Komposit-Membran für die Dampfpermeation

FOLGENDE Mindestanforderungen werden bei einem maximalem, feedseitigem Wassermassenanteil von 0,1 kg/kg an die verbesserte Membran gestellt. Die Beständigkeit soll für eine hinreichend lange Standzeit (vgl. Abschn.4.3) gelten:

- Permeatmassenstromdichte mindestens $10 \text{ kg}/(\text{m}^2 \text{ h})$ bei $P_F = 4 \text{ bar}$
- Permeatwassermassenanteil w_{Wasser} von minimal 0,9 kg/kg bei $P_F = 4 \text{ bar}$
- Druckbeständigkeit bis 7 bar
- Temperaturbeständigkeit bis $140 \text{ }^\circ\text{C}$
- Chemische Beständigkeit gegen die Einsatzgemische und Spuren von herstellungsbedingten Zusatzkomponenten (z.B. Aldehyde bei der Ethanolproduktion)
- Mechanische Belastbarkeit unter Mischphasenströmung mit Kondensat
- Industrietaugliche Herstell- und Konfektionierbarkeit (z.B. zuverlässige Randverschweißung)
- Hydrolysebeständigkeit

Einige der Zielkriterien werden mit den Experimenten in Kapitel 5 überprüft. Dazu zählen die mechanische Belastbarkeit, Konfektionierbarkeit, chemische Beständigkeit gegen Zusatzkomponenten, Druckbeständigkeit bei 7 bar und Hydrolysebeständigkeit.

Neben der Hydrolyse kann ein Wechsel von Prozessparametern, vor allem durch An- und Abfahrvorgänge des Prozesses, besondere dynamische Belastungen für die Membran und die Dichtungselemente des Membranmoduls darstellen. Insbesondere gilt auch im

ununterbrochenem, bestimmungsgemäßem Betrieb zu beachten, dass die Membran von Mischphasen überströmt werden und an ihr Phasenwechsel auftreten können, damit also die Gefahr von Tropfenerosion gegeben ist. Dies ist eine Form von Wasserschlag, bei der mechanische Stöße von mitgerissenen Tropfen im Dampf auf der Membran zum Abtrag von Polymermaterial führen.

Grundlage für die Optimierung der hydrophilen Dampfpermeationsmembran ist ein bestehendes Komposit-Membransystem, das am *HZG* in der Vergangenheit entwickelt wurde (vgl. Abschn. 2.1.1). Dieses Membransystem wies Schwierigkeiten in der Beständigkeit bzw. bei einzelnen Herstellungsschritten auf.

Durch das, in Abschnitt 4.1 dargestellte, methodische Vorgehen werden diese besonderen Herausforderungen beschrieben und erkannte Probleme durch geeignete Maßnahmen behoben. Zur Validierung der Zielkriterien werden Pilot- und Technikumexperimente mit der Dampfpermeation durchgeführt und deren Auswirkungen auf das Membranmaterial in diesem Kapitel u.a. visuell ausgewertet. Dies ist unter Nutzung der beschriebenen Experimentalanlagen aus Kapitel 3 durchgeführt worden. Die Diskussion in Abschnitt 4.3 zeigt die Verbesserung der Membran an den Meßergebnissen der jeweiligen Chargen.

Die quantitative Auswertung der Pilotexperimente erfolgt in Kapitel 5, da die Besonderheiten der Taschenmodulgeometrie dabei berücksichtigt und diskutiert werden.

Abschnitt 4.2 gibt einen Überblick über die Optimierungsschritte in einer Zusammenfassung, geordnet nach Chargen, deren Herstellung sukzessive zur Verbesserung variiert wurden.

Für eine Übertragung der Herstellung in den Industriemaßstab und eine Beibehaltung des Qualitätsstandards, musste neben der Tauglichkeit des Herstellungsverfahrens, eine einfach zu erstellende Qualitätssicherung durch einen Kontrollprüfstand entwickelt werden. Das Konzept dazu wurde aufgestellt [42] und dessen Realisierung ist in [5] beschrieben.

Ausschnitte dieses Kapitels sind dem Abschlussbericht des DBU-Projekts entnommen [42].

4.1 Struktur und Fertigungsvariationen

Das verbesserte hydrophile Komposit-Membransystem besitzt den folgenden Schichtaufbau, aufgelistet von der Retentatseite zur Permeatseite:

- Abrasionsschutzschicht: Polydimethylsiloxan (PDMS)
- Trennschicht: Polyvinylalkohol/Titanat (PVA/HTiO) [11]
- Trägerschicht: Polyacrylnitril (PAN)
- Stützvlies: Polyphenylensulfid (PPS)

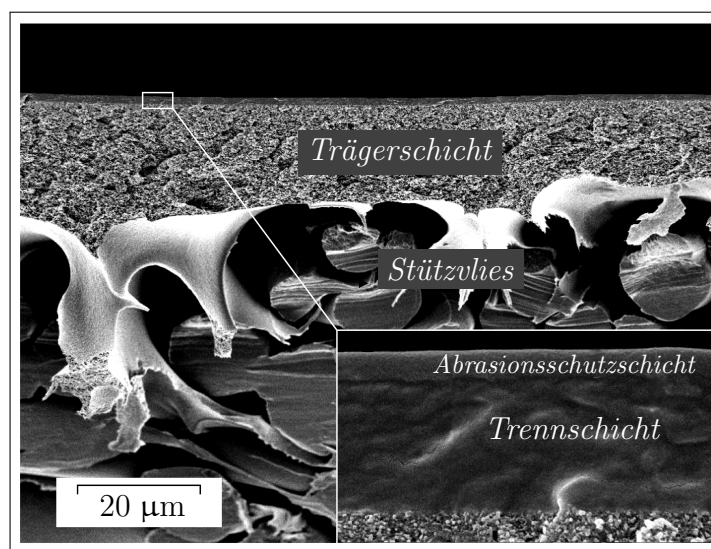


Abbildung 4.1: Struktur der optimierten Membran im Querschnitt

Mögliche Variationen für das Vlies, die poröse Trägermembran, die aktive Trennschicht und eine Abrasionsschutzschicht wurden analysiert und die daraus vorliegenden Erkenntnisse umgesetzt. Die Fertigungsoptionen wurden dazu ebenfalls angepasst. Zum Einen offenbarte der visuelle Vergleich von Membranproben, vor und nach einer hinreichend langen Belastung, aussichtsreiche Rezepturen für die Membran. Zum Anderen wurden die Permeationscharakteristiken (vgl. Abschn. 4.3) ausgewertet und Veränderungen von Rezeptur und Fertigungsoptionen geprüft. Diese erfolgreichen Modifikationssversuche flossen in die einzelnen Produktionsschritte ein und sind in einer Herstellungsvorschrift festgehalten worden. Abbildung 4.2 zeigt die Entwicklungsschritte der Membran-Verbesserung.

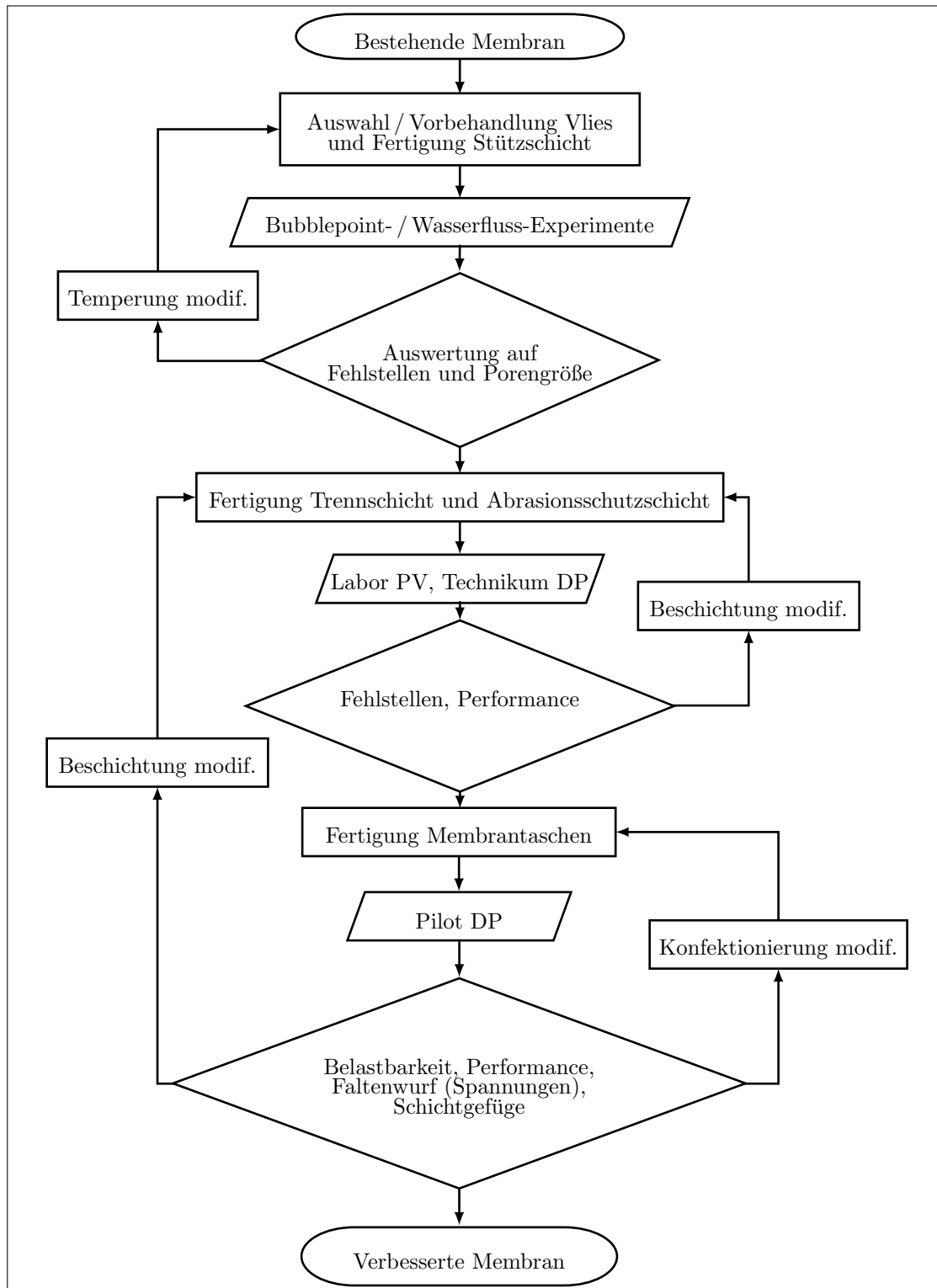


Abbildung 4.2: Entwicklungsschritte der Membran

4.1.1 Stützvlies

Bei der Auswahl des Vliesmaterials ist die geforderte Temperaturstabilität und Festigkeit zu erreichen. Die Permeat-Bedingungen direkt unterhalb der eigentlichen Trennschicht sind durch den geringeren Druck bezüglich der Hydrolyse nicht so aggressiv wie unter Retentatbedingungen, aber im Zusammenhang mit gesteigerten Permeatströmen bei hohen Temperaturen hat die Entwicklung des Komposit-Membransystems gezeigt, dass die chemische und thermische Beständigkeit ebenfalls ein wichtiges Kriterium für das Trägervlies darstellt. Deshalb scheidet z.B. das einfacher handhabbare Polyester als Vlies aus (vgl. Abschn. 2.1.1).

Ausgangsmaterial

Zu Beginn des Projekts wurde Vlies *FO 2440* des Unternehmens *Freudenberg*¹ verwendet. Es besitzt durch seine langen Fasern und dem relativ hohem Flächengewicht eine pergamentartige Haptik. Bei Temperaturwechseln, besonders unter Feuchteeinwirkung, verändert es die gefertigte Struktur. Für die Herstellung der porösen Trägerstruktur wurde eine Vorbehandlung durch tempern, hinsichtlich Dauer und Durchführung, untersucht.

Die thermische Behandlung der Membran ist notwendig, um bei der späteren Herstellung der Membrantaschen und im Betrieb des Membranmoduls eine ungleichmäßige thermische Ausdehnung der Membrantaschen zu vermeiden. Eine solche Ausdehnung kann potenziell zu einer Beschädigung der Membran führen. Vor der Aufbringung des mikroporösen Trägers musste, damit Verwerfungen während der Beschichtung verhindert wurden, bei 180 °C zur Entspannung des Materials getempert werden. Als erste Herstellungsvariante wurde das Tempern des Trägervlieses vor dem Auftragen der porösen Stützschiicht untersucht. Tempern bedeutet dabei die Entspannung der inneren Struktur, der unter Umständen verdrillten und verspannten Fasern. Hierbei hat sich gezeigt, dass das verwendete PPS-Vlies nach der Temperung sehr wellig wurde (vgl. Abb. 4.3). Getempertes Vlies bekommt damit eine unebene Oberflächenstruktur, die beim Polymerauftrag nicht gleichmäßig beschichtbar ist. An manchen Stellen ist der Polymerauftrag zu dünn und fördert die Entstehung von Fehlstellen. Daher war es unmöglich eine fehlerstellenfreie und gleichmäßige poröse Stützschiicht aufzutragen. Somit wurde beschlossen diesen Ansatz aufzugeben.

Ungetempertes Vlies hatte wiederum zur Folge, dass bei der späteren Vernetzung der Membran hohe Spannungen zwischen Polymer und Vlies auftraten, die dann in der Mem-

¹Dieses Vlies wird nicht mehr gefertigt. Auch wenn Restbestände beim *HZG* noch vorhanden sind, ist eine Weiterentwicklung auf diesem deshalb nicht mehr sinnvoll.

brantasche zum Aufreißen des stark belasteten, thermisch verschweißten Taschenrandes führte.

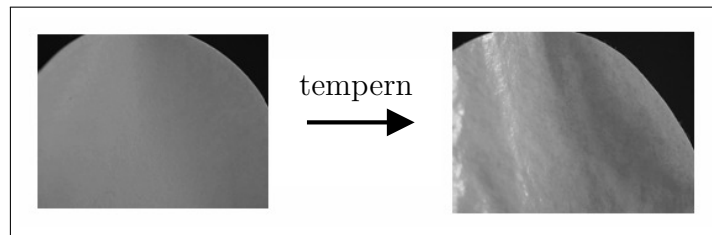


Abbildung 4.3: Tempering des Ausgangsmaterials bei einem Stanzling

Angepasstes Material

Die Suche nach einem neuem, temperaturstabilem Vlies ergab die mögliche Anwendung des PPS-Vlieses *PS 0060* der Firma *Sojitz Europe plc*, welches eine sehr viel günstigere Weiterverarbeitung versprach, da es aus kurzen PPS-Fasern gefertigt wird. Kürzere Fasern des Vlieses haben eine verringerte innere Spannung zur Folge und erlauben damit eine gleichmäßigere Struktur nach dem Entspannen des Materials durch das Tempern (vgl. Abb. 4.4).

Das pergamentartige Vlies *FO 2440* wurde daraufhin durch das Vlies *PS 0060* ersetzt, welches eine weichere und löschpapierartige Haptik aufweist. Unter dem Lichtmikroskop wirkt das Vlies dementsprechend haariger.

Rein qualitativ kann festgestellt werden, dass das neue Vlies weniger dicht gearbeitet ist und sich leichter durchströmen lässt. Im weiteren Verlauf zeigt sich dadurch eine Herausforderung hinsichtlich der Beschichtung bzw. Eindringtiefe des Polymers. Mit den ersten Laborexperimenten in der Pervaporation und Dampfpermeation, zeigten sich Probleme an den Membranen durch Fehlstellen mit zu großen Poren in der Trennschicht. Da die Vliesstruktur sehr viel offener als bei *FO 2440* ist, wurde der Auftrag über die Einstellung unterschiedlicher Viskositäten der HPAN-Lösungen variiert (vgl. Abschn. 4.1.2).

Um die Annahme weniger stark ausgeprägter innerer Spannungen zu verifizieren, wurde für die Herstellung der porösen Trägermembran, die Vorbehandlung hinsichtlich Dauer und Durchführung der Tempering untersucht. Die Versuche zur Tempering erwiesen sich als erfolgreich und bestätigten die Annahmen. Es gab nach dem Tempern keine äußerlich auffälligen Spannungen mit Verwerfungen. Bei Vermeidung der Tempering und einer einmaligen Hitzebehandlung zur Vernetzung der Trennschicht nach Abschluss aller Beschichtungsvorgänge, konnten ebenfalls keine Verwerfungen festgestellt werden.

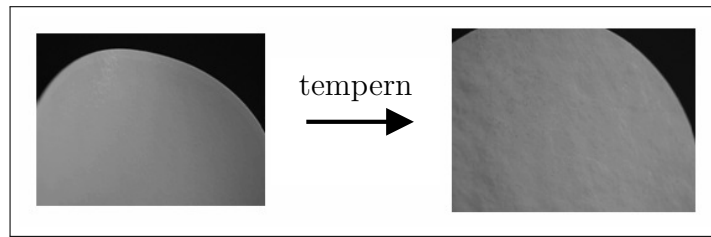


Abbildung 4.4: Temperung des modifizierten Materials bei einem Stanzling

Die Temperung spielt in Bezug auf die Vlieseigenschaften des neuen Vlieses keine Rolle mehr. Nun kann die nötige Temperaturbehandlung, der weiter aufzutragenden Schichten, uneingeschränkt variiert werden, also auch nach Auftragen der PAN-Schicht.

Nach weiteren Erfahrungen im Verarbeiten des Vlieses durch die Beschichtungsmaschinen, welches im Trockenem relativ rissstabil ist, im Nassem aber leicht reißt wenn es punktuell mit Zug belastet wird, konnten mikroporöse Trägermembranen hergestellt werden (vgl. Abschn. 4.1.2).

Das Flächengewicht des PPS-Vliesstoffs sollte noch erhöht werden, um durch ausreichende Dimensionsstabilität eine faltenfreie Membranziehung zu ermöglichen. Weiterhin muss die Fasereinbindung verbessert werden, um die Gefahr von Defekten durch abstehende oder sich im Beschichtungsprozess ablösende Fasern zu verringern.

BEZEICHNUNG	FLÄCHENGEWICHT [g/m^2]	VLIESTÄRKE [μm]	FASERDURCHMESSER [μm]
Freudenberg FO 2440	90	130	15
Sojitz PS 0060	64	127	10

Tabelle 4.1: Kenndaten der unterschiedlichen Stützzvliese

4.1.2 Trägerschicht

Polyacrylnitril als Material für die Stützschrift hat sich bei hydrophilen Membranen bewährt und erfüllt alle Eigenschaften bezüglich Temperatur-, Druck-, mechanischer und chemischer Stabilität (vgl. Abschn. 2.1.1). Die hier zu variierenden Parameter betreffen die Struktur des Materials und sollen konstant hohe Durchströmungsgeschwindigkeiten des Permeats ermöglichen. D.h. die Struktur darf sich über den Lebenszyklus der Membran nicht signifikant verdichten, sollte über eine hohe Porosität verfügen und gleichzeitig eine dichte Beschichtung durch die Trennschicht auf ihrer Oberfläche ermöglichen.

Das Komposit-Trägermaterial für die aktive Membrantrennschicht zu Beginn des Projektes bestand aus dem Vlies *FO 2440*, welches vor der Aufbringung des mikroporösen Trägers zur Entspannung getempert wurde und dann mit der Polymerlösung, bestehend aus HPAN, GBL und DMF in einem Phaseninversionsvorgang auf das Vlies aufgetragen wurde. Dieser nun mikroporöse Träger wurde gewaschen und getrocknet. Das Problem dabei war jedoch, dass das getemperte Vlies eine unebene Oberflächenstruktur bekam, die beim Polymerauftrag nicht gleichmäßig beschichtbar war. An manchen Stellen ist der Polymerauftrag zu dünn und fördert die Entstehung von Fehlstellen. Bedingt durch die unebene Oberfläche, konnten darüberhinaus leicht Ablösungen der aufgetragenen Trennschicht von der Stützschrift entstehen (vgl. Abb. 4.5).

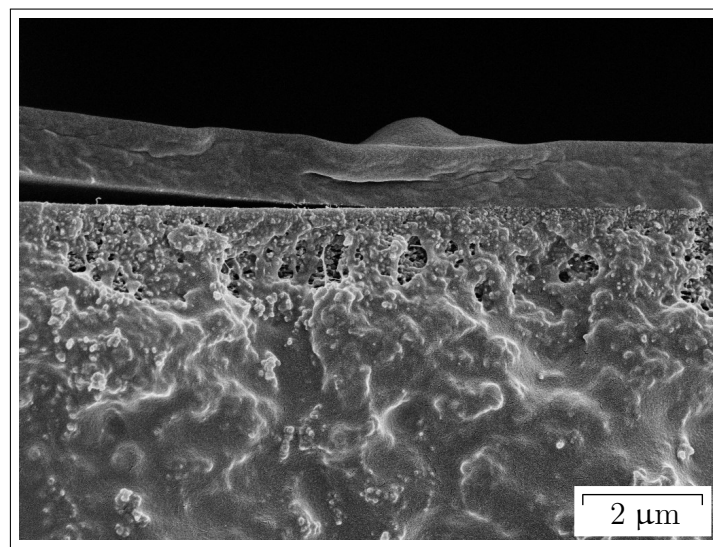


Abbildung 4.5: Ablösung der Trennschicht

Die Optimierungsoptionen waren dabei in einem ersten Schritt, die Verwendung eines optimierten Vlieses (vgl. Abschn. 4.1.1). Nach den ersten Erfahrungen beim Handling des neuen Vlieses, konnten mikroporöse Trägermembranen durch Auftragung der PAN Schicht und deren Weiterbehandlung hergestellt werden. Vielfach entstanden zu große Poren, die später nicht mehr von der PVA-Schicht überdeckt werden konnten. Da die Vliesstruktur größere Faserzwischenräume besitzt als es bei *FO 2440* der Fall ist, wurde der Auftrag über die Einstellung unterschiedlicher Viskositäten der HPAN-Lösungen variiert und mit Blasendruckmessungen, die Porenbildung an der Oberfläche geprüft. Als Verbesserung wird jetzt eine 30 %-ige Gammabutyrolacton (vorher 15 %) beinhaltende Polymerbeschichtungslösung eingesetzt, welche durch die höhere Viskosität beim Gießvorgang nicht so stark in die Vliesoberfläche eindringt und so eine höhere Gleichmäßigkeit

aufweist.

Unterschätzt wurde aber der Effekt, dass durch die höhere Viskosität bei gleichbleibendem Beschichtungsspalt und -geschwindigkeit, die entstandene Polymerauftragsdicke bis zu einem Drittel abnahm. Selbst eine Spaltänderung von 0,17 auf 0,2 mm brachte allein noch keinen eindeutigen Erfolg, aber letztendlich im Zusammenhang mit einer weiteren Modifizierung der trennaktiven Schicht ein positives Ergebnis (vgl. Abschn. 4.1.3).

Trägerschichtkompaktierung

Zunächst ergab der Herstellungsprozess den nicht-isotropen Standardaufbau mit grösseren Kavernen zum Vlies und eine dichtere, rein schwammartige Struktur zur Trennschichtseite hin. Die Membran zeigt dadurch im Versuch ein Setzverhalten (vgl. Abb. 4.6). Hohe Wasserpermeatströme und vergleichsweise hohe Temperaturen lassen die Trägerschicht kollabieren. Grund dafür sind die Kavernen der Standard-Stützschiicht, deren Hohlräume sich im weichen Zustand nahe bzw. über der Glasübergangstemperatur (vgl. Abschn. 2.1.1) durch Druckdifferenz verdichten. Es setzt eine nicht-reversible Permeatstromreduzierung durch die Verdichtung ein. Deutlich wurde der Effekt durch Hystereseeffekte in Ab- bzw. Anreicherungskurven bei Kontrollmessungen in der Technikumanlage.

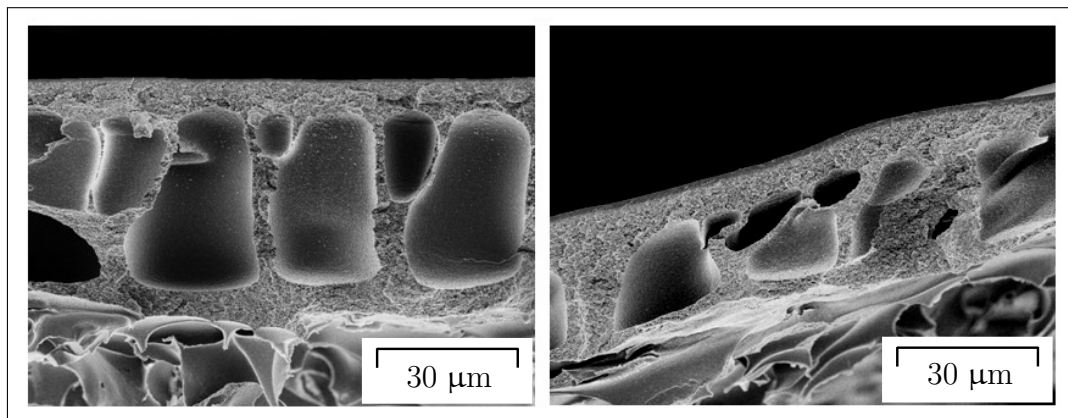


Abbildung 4.6: Kompaktierung der Trägerschicht

Durch die Optimierung der HPAN-Lösung mit höherer Viskosität entstand ein isotroper Aufbau mit reiner Schwammstruktur (vgl. Abb. 4.7). Dieser Umstand verhinderte die starke, nicht-reversible Kompaktierung und vermied dadurch auch Spannungen in der Trennschicht.

Oberhalb der Glasübergangstemperatur ist PAN wesentlich permeabler für Wasser. Erwünscht ist dies, weil die poröse Stützstruktur nun einen großen Anteil an Festmaterial



Abbildung 4.7: Aktuelle Trägerschicht ohne Kavernen

besitzt und das Permeat auch durch dieses diffundieren muss. Bei der Dampfpermeation oberhalb der Glassübergangstemperatur ist die Leitfähigkeit des PAN zwar größer, aber eine Erweichung kann trotzdem zur Zerstörung führen. Deshalb sollte die darüberliegende Erweichungstemperatur von 150 °C nicht überschritten werden (vgl. Abschn. 2.1.1).

Membranproben mit der optimierten Stützschrift wurden aus der Pilotanlage nach hinreichender Versuchszeit in der Technikumanlage erneut überprüft. Die Experimentergebnisse zeigten im Vergleich zu unbenutzten Stanzlingen keine alarmierende (vgl. Abb. 5.4), durch Kompaktierung der Trägerschicht eintretende, Permeatflussminderung. In Langzeitversuchen an der Pilotanlage konnten ebenfalls keine Hystereseeffekte festgestellt werden (vgl. Abb. 5.20), d.h. eine bleibende Verformung ist auszuschliessen.

Ein leichtes Zusammensacken der weichen Schwammstruktur lässt sich während des Betriebs nicht gänzlich verhindern. Unter einem Wasseranteil von 0,2 kg/kg im Feedstrom ist das Problem allerdings bei einer maximalen Permeatstromreduzierung von annähernd 5% in der Technikumanlage tolerierbar. Je geringer der diskrete Permeatmassenstrom mit zunehmender Entwässerung, desto geringer ist auch die Erweichung und die damit verbundenen Verluste des Permeatmassenstroms.

Für die Trennschicht führt ein verringerter Wasseranteil allerdings zum gegenteiligen Effekt (vgl. Abschn. 4.1.3). Für sie ist eine Erweichung bzw. Quellung, in Bezug auf eine dadurch erhöhte Permeabilität, erwünscht.

Wesentliche Arbeitsschritte der Beschichtungsentwicklung

Es ist eine möglichst dünne und defektfreie Schicht mit einer gleichmäßigen Porenverteilung erzeugt worden (vgl. Abb. 4.7). Geringere Flüsse im Vergleich zu Zwischenversuchen sind für die Defektfreiheit billigend akzeptiert worden. Beschichtungsparameter wie Temperatur des Fällbades, Ziehgeschwindigkeit des Vlieses und Art der Aufbringung der Beschichtungslösung durch Ziehschlitten oder Breitschlitzdüse sind dabei die Einflussgrößen und wurden entsprechend variiert.

Zwei verschiedene Ausgangslösungen sind für das Auftragen der PAN-Schicht verwendet worden:

- die Standardzusammensetzung von 13,4 Gew.-% PAN in einem Lösungsmittelgemisch
- eine Lösung mit 11 Gew.-% PAN

Ferner wurden die Temperaturen des Fällbades variiert. Die mit der Standardzusammensetzung hergestellte Stützstruktur, wurde in drei verschiedenen Verfahrensweisen thermisch behandelt:

- Temperung bei 180 °C unter Luft
- Temperung bei 180 °C unter Vakuum über Nacht
- Temperung bei 180 °C unter Stickstoff für 2 bzw. 4 Stunden

Für die Trägerschicht-Varianten wurden vor und nach der Temperung Wasserflüsse sowie maximale Porendurchmesser bestimmt. Letztere erfolgten durch Blasendruckmessungen. Wünschenswert sind hier Werte $\leq 0,2 \mu\text{m}$ (vgl. Tab. 4.2). Diesbezüglich traten Probleme an den Membranen hinsichtlich Fehlstellen in der Trennschicht durch zu große Poren oder abstehende Vliesfasern auf (vgl. Abschn. 4.1.3). Zu kleine Poren können allerdings den Permeatstrom unnötig verringern. Die Porendurchmesser unterliegen einem breitem Verteilungsspektrum. In der industriellen Membranherstellung sollte dieses Problem durch Standards reglementiert und durch eine Qualitätssicherung garantiert werden [5][42].

1. R07/019: Auf unbehandeltem PPS-Vlies *FO 2440* mit 13,4% HPAN, 15% GBL, DMF bei 10 °C beschichtet
2. R07/019: Wie 1. aber zwei Stunden bei 180 °C unter Atmosphäre getempert

3. R07/029-2: Auf unbehandeltem PPS-Vlies *FO 2440* mit 11% HPAN, 30% GBL, DMF bei 15 °C beschichtet
4. R07/020: Auf unbehandeltem PPS-Vlies *PS 0060* mit 13,4% HPAN, 15% GBL, DMF bei 10 °C beschichtet
5. R07/020: Wie 4. aber zwei Stunden bei 180 °C unter Atmosphäre getempert
6. R07/019: Wie 4. aber bei 180 °C unter Vakuum getempert

ROLLE/ABSCHNITT [Bez.]	WASSERFLUSS [l/(bar m ² h)]	MAX. PORENDURCHMESSER [μ m]
1. R07/019	182	÷
2. R07/019	1,69	÷
3. R07/029-2	838 / 903	0,141 / 0,060 / 0,073 / 0,047 / 0,065
4. R07/020	207	0,034 / 0,032 / 0,034 / 0,033 / 0,036 / 0,110
5. R07/020	1,15	2,186 / 0,734 / 3,383 / 4,278
6. R07/019	1,62	0,112 / 0,093 / 0,089 / 0,157 / 0,078 / 0,212

Tabelle 4.2: Wasserfluss- und Blasendruckmessungen

Ausschlaggebend in Tabelle 4.2, für die weitere Entwicklung der Trägerschicht, sind 4., 5. und 6. mit dem neu ausgewählten Vlies. Die Porendurchmesser aus 1. und 2. konnten nicht sinnvoll ausgewertet werden. Wahrscheinlich führten Fehlstellen zu misslungenen Einzelporenmessungen. Der Wasserfluss in 3. zeigt ebenfalls Unregelmässigkeiten. Die Untersuchungen veranschaulichen an dieser Stelle die Probleme mit dem Ausgangsvlies bzgl. dessen unbeständigen Materialverhaltens. Für das luftgetemperte Trägersystem konnten mit 5. keine sinnvollen Porendurchmesser ermittelt werden. Diese Art der Herstellung wurde verworfen. Eine Temperung unter Vakuum zeigte mit 6. bessere Ergebnisse. Die Werte zeigen eine ausgewogene Porenverteilung mit einem funktionalem Durchmesser. Hierbei war allerdings die übertragene Wärmestromdichte wahrscheinlich zu gering. Anschliessende Versuche der Temperung unter Stickstoff offenbarten die besten Ergebnisse.

Der erste Versuch wurde für zwei Stunden durchgeführt. Ein Vlies mit Trägerschicht wurde als Rolle in einen, mit Stickstoff inertisierten, Ofen gelegt. Dabei zeigte sich allerdings über die Membranlänge, von außen nach innen, eine ungleichmäßige Porenverteilung. Eine Ausweitung des Zeitraums auf 4 Stunden führte zu einer gleichmäßigen Porenverteilung.

Nachdem die Trägerschichtanpassungen zufriedenstellend abgeschlossen wurden, ist bei den nachfolgenden weiterentwickelten Membranen auf die zeitaufwendigen Untersuchungen verzichtet worden.

4.1.3 Trennschicht

Die Membrantrennschicht der früheren Generation basiert auf PVA, in welches Titanat zwecks Erhöhung der chemischen und thermischen Widerstandsfähigkeit eingebracht und vernetzt wurde [11]. Ein, mit Acetylaceton, komplexierter Titanatkomplex, welcher nur kurzzeitig stabil ist und u.U. dadurch die Vernetzung behindert, diente als Ausgangskomponente. Bei länger andauernder Beschichtung traten erhebliche Probleme in der zeitlichen Stabilität der PVA-Beschichtungslösung auf, da diese trotz vorheriger Komplexierung des eigens synthetisierten Tetraethylorthotitanat in der wässrigen Beschichtungslösung ausfiel und so für die Vernetzungsreaktion nicht mehr zur Verfügung stand.

Ein anderer wichtiger Aspekt war, dass eine Einfach-Beschichtung keine ausreichende Stabilität besaß. Membranen dieser Beschichtungsvariante haben oder bekommen leicht Fehlstellen, wie in den Technikum-Experimenten zur Charakterisierung auffiel. Obwohl zu Beginn der Experimente die Zusammensetzung des Permeats vielversprechende Analyseresultate mit einem sehr hohen Wassergehalt ergaben. Im Laufe der Versuche sind die Membranen innerhalb weniger Stunden perforiert worden, wie später die mikroskopische Analyse zeigte. Teilweise konnte schon leicht, durch eine einfache visuelle Überprüfung, ein Einlauftrichter auf benutzten Stanzlingen bzw. Taschenmembranen identifiziert werden (vgl. Abb. 4.8).

Die Herstellung der trennaktiven Schicht geschah zunächst in drei Schritten:

1. Beschichtung mit einer ca. 1,7 %-igen PVA-Lösung.
2. Um eventuelle Fehlstellen und Perforationen (Pin-Holes) abzudichten, wird mit einer weiteren ca. 0,8 %-igen PVA-Lösung beschichtet.
3. Danach muss die Membran bei 180 °C vernetzt werden.

Folgende Probleme wurden dabei erkannt:

1. Die angesetzte PVA-Beschichtungslösung ist über einen längeren Zeitraum nicht stabil.

2. Die Vernetzung der Membran geschah bisher nur in Zuschnitten.
3. Trotz der Vernetzung der selektiven PVA-Schicht kann kein Feedspacer eingesetzt werden, da die Trennschicht durch Reibung und mechanische Belastung zerstört wird (vgl. Abschn. 5.2).

Daraus ergeben sich entsprechende Optimierungsoptionen:

1. Stabilität der PVA-Beschichtungslösung
2. Beschichtungsverhalten und Schichtbildung der PVA-Lösung
3. Vernetzung der PVA-Schicht

Die Titanat-Komponente wurde durch länger haltbares, wasserlösliches Polymilchsäure-titanat ersetzt, welches direkt in die wässrige PVA-Beschichtungslösung eingebracht werden kann. Deren Verwendung ermöglicht die Herstellung einer Beschichtungslösung in einem Schritt, ohne die, bei Benutzung nicht-wasserlöslicher organischer Titanatkomplexe notwendige, Komplexierung vor der Einbringung in das Polymer.

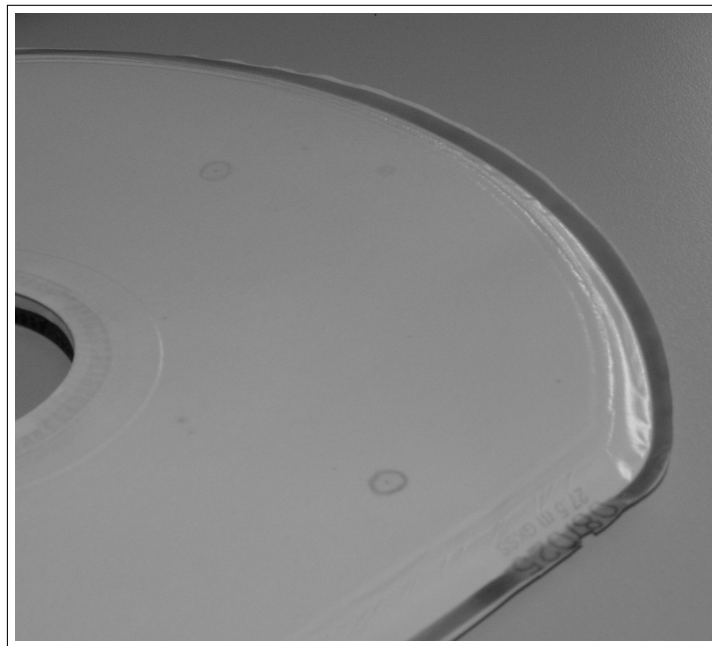


Abbildung 4.8: Fehlstellen mit Einlauftrichter an einer Membrantasche

Um Defekte zu verhindern wurde die Schichtdicke durch Mehrfachbeschichtung angehoben. Das Beschichtungsverhalten und die Schichtbildung der PVA-Lösung ergaben dabei

variierende Resultate und zeigten Probleme. Zunächst wurde zweifach mit einer 1,7%-igen PVA-Lösung beschichtet. Dies ergab ebenfalls signifikante Fehlstellen. Um diese Fehlstellen zu entfernen wurde die zweifache Beschichtung mit einer Abrasionsschutzschicht aus PDMS mit der Annahme überzogen, dass die Fehlstellen und die durch Reibung mit einem Retentatspacer verursachten Defekte (vgl. Abschn. 5.2) behoben werden könnten. Bei Experimenten traten jedoch weiterhin Fehlstellen auf und bei längerer Versuchsdauer löste sich die PDMS-Schicht. Daraufhin wurde nach den ersten zwei Beschichtungen mit 1,7%-iger PVA-Lösung eine dritte, aber vorvernetzte 0,8%-ige PVA-Schicht und dann eine, mit Haftvermittler versehene, 1%-ige PDMS-Lösung aufgetragen. Dieses System zeigte in der Dampfpermeation unter Verwendung von Retentatspacern ansprechende Ergebnisse (vgl. Abschn. 4.3).

Die am Ende des Herstellungsprozesses stehende Vernetzung der PVA-Schicht wurde ebenfalls modifiziert und in gewickelter Form unter Stickstoff- oder, bei breiten und größeren Rollen zur besseren Wärmeleitung, unter Helium-Atmosphäre bei 160 °C, je nach Lauflänge, über 2 bis 24h vernetzt.

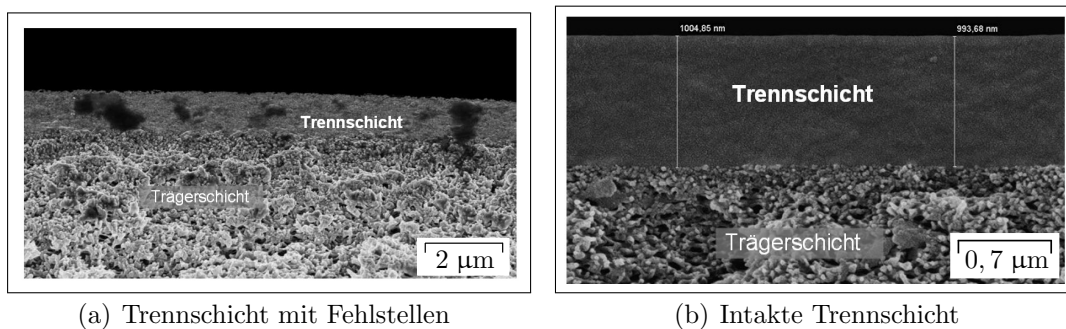


Abbildung 4.9: Verbesserung der Trennschicht

Zur Bestimmung der Zusammensetzung der Beschichtungslösung wurden drei verschiedene Zusammensetzungen der Masse 100 g mit 10 Gew.-% PVA-Lösung und jeweils 8 g, 34,8 g bzw. 68 g des kommerziell erhältlichen Polymilchsäuretitanats hergestellt. Aus diesen Lösungen wurden Filme auf Glasplatten gegossen und bei verschiedenen Bedingungen thermisch vernetzt. Dabei wurde die Temperatur zwischen 120 °C und 165 °C variiert, wobei die Vernetzungsdauer zwischen 0,5 Stunden und 2 Stunden lag. So wurden insgesamt 14 Membranfilme hergestellt. Diese wurden trocken gewogen und für 32 bis 35 Tage in einer Lösung aus 80 Gew.-% Ethanol und 20 Gew.-% Wasser unter Rückfluss gekocht. Danach wurde die Membran getrocknet und erneut gewogen. Der so ermittelte Gewichtsverlust ermöglichte Gewissheit über die Beständigkeit der Membran.

Die Beschichtungsparameter und Vernetzungsbedingungen sind im Labor ermittelt und dann auf Beschichtungsmaschinen übertragen worden. Die hierbei identifizierte Rezeptur lautet:

- 100 g einer 10 Gew.-% PVA-Lösung
- 8 g wasserlöslicher Titanylkomplex Orgatix TC 315
- Vernetzung bei 165 °C für 1 Stunde

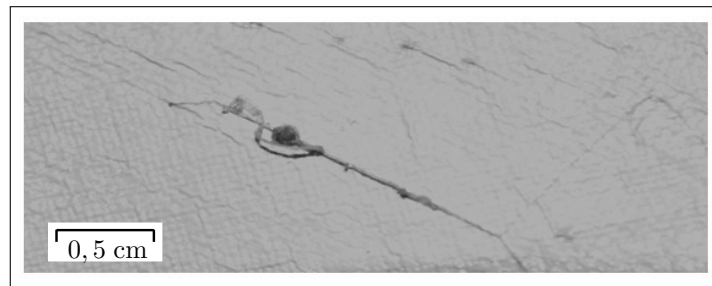
Bei dieser Lösung wurde nach 35 Tagen ein Gewichtsverlust von 1,36 % gemessen. Die oben aufgeführte Lösung wurde für die Beschichtung einer ungetemperten PAN/PPS-Stützmembran verwendet. Die so hergestellte PVA+Ti/PAN/PPS-Membran wurde als ganzes unter Stickstoffatmosphäre bei 160 °C für 6 Stunden thermisch in einem Ofen behandelt. Somit wurden die notwendige thermische Vernetzung der trennaktiven Membranschicht und die Temperung der porösen Stützstruktur in einem Prozessschritt vereinigt. Dies vereinfacht die Prozedur der Herstellung.

4.1.4 Abrasionsschutzschicht

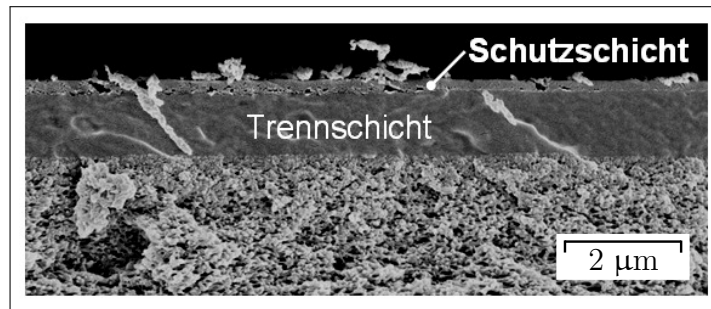
Die Abrasionsschutzschicht aus PDMS deckt etwaige Fehlstellen ab und stabilisiert die empfindliche Trennschicht gegen mechanische Beschädigungen durch Retentatspacer, Flüssigkeitstropfen oder mitgerissene feste Partikel im Retentat (vgl. Kap. 5). Diese Schicht ist chemisch, mechanisch und thermisch beständig gegen die Einsatzgemische dieser Arbeit, auch gegen aggressive Komponenten die im Einsatzgemisch enthalten sein können. PDMS ist hochpermeabel und weist keine signifikanten Trenneigenschaften gegenüber den Hauptkomponenten einer hydrophilen Dampfpermeation auf (vgl. Abschn. 2.1.1).

Eine mangelhafte Trennung und erhöhte Permeatströme bei Membranen mit PDMS-Beschichtung ließen auf Beschädigungen der Membranoberfläche im Langzeitbetrieb schließen. Lichtmikroskopische Untersuchungen konnten gummiartige Fäden und Konglomerate auf der Taschenoberfläche identifizieren (vgl. Abb. 4.10(a)). IR-spektroskopische Analysen haben ergeben, dass es sich um PDMS handelte.

Bei den ersten Membranchargen konnte die PDMS-Schicht also nicht dauerhaft mit der Trennschicht verbunden werden. Schon vor Verwendung der Membran in der Pilotanlage zeigten REM-Aufnahmen deutlich eine sich ablösende Schutzschicht (vgl. Abb. 4.10(b)).



(a) PDMS-Konglomerat auf einer Membrantasche

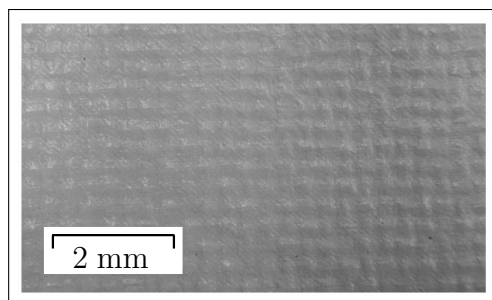


(b) PDMS-Ablösungen vor den Experimenten

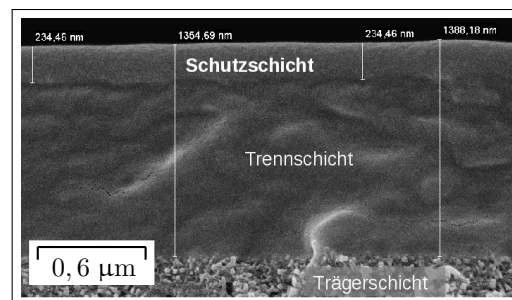
Abbildung 4.10: Mangelhafte PDMS-Haftung

Durch den Betrieb unter hohem Druck, hoher Temperatur, Reibung bzw. Scherkräften, haftete die abgelöste Schutzschicht nicht auf der Trennschicht.

Abhilfe schaffte ein zusätzlicher Haftvermittler, der dem PDMS beigemischt wurde. Durch diesen vorvernetzten Haftvermittler trat eine Verbesserung der Beschichtung ein. Die Abrasionsschutzschicht war nun fest mit der Trennschicht verbunden (vgl. Abb. 4.11(b)). Selbst nach Benutzung unter den angestrebten Prozessbedingungen waren keine Ablösungen zu erkennen (vgl. Abb. 4.11(a)).



(a) Schutzschicht haftet auch nach Langzeitversuchen



(b) Aktuelle Schutzschicht haftet auf der Trennschicht

Abbildung 4.11: Verbesserte PDMS-Haftung

Zukünftige Untersuchungen müssen zeigen, ob die PDMS-Auftragung mit einer Endvernetzung durch Tempern nach der Temperaturbehandlung der Trennschicht, abgeschlossen werden muss. Bei Auftragung vor der Vernetzung der Trennschicht würde nur eine Ofenbehandlung zur Herstellung der Komposit-Membran benötigt.

4.2 Zusammenfassung der Fertigungsvariationen nach Rollennummer

1. Membranrolle *R07/020*: Versuche zur Vernetzung der Membran in Rollenform auf Vlies *PS0060* mit Kontrolle der Porenstruktur durch Blasendruck- und Wasserflussmessungen. Träger gefällt bei 10 °C (*HV-III-G-15*):
 - HPAN-13,4%
 - GBL-15,0%
 - DMF-71,6%
2. Membranrolle *R07/029-2*: Versuche zur mikroporösen Struktur mit Kontrolle der Porenstruktur durch Blasendruck- und Wasserflussmessungen. Träger besteht aus HPAN-11,0%, GBL-30,0%, DMF-59,0% gefällt bei 15 °C
3. Membranrolle *R08/024*: Versuche zur Beschichtung der trennaktiven PVA-Schicht mit Kontrolle der Porenstruktur des mikroporösen Trägers durch Blasendruck- und Wasserflussmessungen. Träger besteht aus HPAN-13,4%, GBL-15,0%; DMF-71,6% gefällt bei 10 °C (*HV-III-G-15*).

Trennaktive Schicht:

- einfache Beschichtung mit 1,7%-iger PVA-Lösung
 - einfache Beschichtung mit 1,7%-iger PVA-Lösung und zweimalige Beschichtung mit 0,8%-iger PVA-Lösung
 - einfache Beschichtung mit 1,7%-iger PVA-Lösung und einfache Beschichtung mit 0,8%-iger PVA-Lösung
4. Membranrolle *R08/025*: Versuche zur Beschichtung der trennaktiven PVA-Schicht. Träger besteht aus HPAN-13,4%, GBL-15,0% und DMF-71,6% gefällt bei 10 °C (*HV-III-G-15*).

Trennaktive Schicht:

- zweifache Beschichtung mit 1,7%-iger PVA-Lösung

5. Membranrolle *R08/026*: Versuche zur Beschichtung der trennaktiven PVA-Schicht. Träger besteht HPAN-13,4%, GBL-15,0% und DMF-71,6% gefällt bei 10 °C (*HV-III-G-15*).

Trennaktive Schicht:

- zweifache Beschichtung mit 1,7%-iger PVA-Lösung
- einfache Beschichtung mit 1,7%-iger PVA-Lösung
- zusätzlich Beschichtung mit PDMS

6. Membranrolle *R09/005*: Vorversuche zur mikroporösen Struktur und Porenstabilität. Träger besteht aus HPAN-13,4%, GBL-15,0% und DMF-71,6% gefällt bei 10 °C (*HV-III-G-15*), aber mit Titandioxid versetzt und eingestellt auf 9-12% Polymeranteil.

7. Membranrolle *R09/006*: Versuche zur Beschichtung der trennaktiven PVA-Schicht. Träger besteht aus HPAN-13,4%, GBL-15,% DMF-71,6% gefällt bei 10 °C (*HV-III-G-15*)

Trennaktive Schicht:

- einfache Beschichtung mit 1,7%-iger PVA-Lösung auf trockenem Träger
- einfache Beschichtung mit 1,7%-iger PVA-Lösung auf feuchten Träger
- alles beschichtet mit 0,8%-iger PVA-Lösung
- teilweise Beschichtung mit 2%-igem PDMS vor dem Vernetzen
- teilweise Beschichtung mit 2%-igem PDMS nach dem Vernetzen

8. Membranrolle *R09/014*: Träger *HV-III-G-15*

9. Membranrolle *R09/015*: Träger *HV-III-G-15* für GMT

10. Membranrolle *R09/016*: Träger *HV-III-G-15* in 2 Abschnitten

11. Membranrolle *R09/018*: Träger *HV-III-G-25* mit Spalt 0,18 mm

12. Membranrolle *R09/019*: Träger *HV-III-G-30* mit Spalt 0,18 mm

13. Membranrolle *R09/020*: Versuche zur mikroporösen Struktur und Porenstabilität. Träger besteht aus HPAN-13,4%, GBL-15,0%, DMF-71,6% gefällt bei 10 °C (*HV-III-G-15*), aber mit Titandioxid versetzt und eingestellt auf 9-12% Polymeranteil und nochmaliger Filtration.
14. Membranrolle *R09/028* (Mastercharge): Versuche zur Beschichtung der trennaktiven PVA-Schicht. Träger besteht aus HPAN-13,4%; GBL-30,0%; DMF-56,% gefällt bei 10 °C (*HV-III-G-30* mit Spalt 0,20 mm)

Trennaktive Schicht:

- zweifache Beschichtung mit 1,7%-iger PVA-Lösung
 - einfache Beschichtung mit 0,8%-iger PVA-Lösung vorvernetzt
 - zusätzlich Beschichtung mit PDMS mit Haftvermittler und Quervernetzer
15. Membranrolle *R09/029*: Versuche zur Beschichtung der trennaktiven PVA-Schicht. Wie *R09/028* nur auf Vlies *FO 2440*

4.3 Diskussion der Labor- und Technikumexperimente

Ziel der Experimente ist die Ermittlung von Permeationscharakteristiken der Membran für die Abtrennung von Wasser aus Lösungsmitteln mit dem Schwerpunkt der Entwässerung eines EtOH / Wasser-Gemisches. Nachfolgend werden die Messergebnisse der verschiedenen Membrangenerationen aus der Technikumanlage bzw. Laboranlage bei unterschiedlichen Prozessbedingungen für die verschiedenen Lösungsmittel / Wasser-Gemische dargestellt.

Die Messpunkte konnten jeweils in mehrstündigen Versuchsdurchläufen ermittelt werden. Die sensiblen Membranen der ersten Chargen haben zwar schon nach wenigen Stunden, manchmal Minuten, zum Abbruch der Versuche geführt, aber die Gesamtstandzeit einer Membranprobe der Folgegenerationen konnte bis zu ca. 100 Stunden betragen. Jedoch ist der Schwerpunkt hier nicht auf Versuche zur Langzeitsstabilität gelegt. Das Langzeitverhalten wird in Kapitel 5 mit Pilot-Experimenten veranschaulicht.

Die Charakterisierung der Membran geschieht durch auffangen des Permeats, wiegen der Permeatmasse und analysieren der Permeatzusammensetzung. Die Daten werden in Abhängigkeit vom Wassergehalt der Feedlösung und allen wichtigen Parametern des Versuchs dokumentiert. Dies ergibt Ab- bzw. Anreicherungskurven für die jeweils variierten Prozessparameter Feedwassergehalt, Feedtemperatur, Feeddruck und Permeatdruck.

Weiterhin wurden Permeanzen ermittelt, die im Simulationsmodell aus Kapitel 6 genutzt werden können. Um einen stationären Betriebspunkt bezüglich der Membraneigenschaften (vgl. Abschn. 4.1.2) und der Temperatur der Experimentalanlage zu erreichen, wurden die Membranen einige Stunden vor den Experimenten eingefahren.

Nach Modifikationen der Rezeptur (vgl. Abschn. 4.1), unterstützt durch ständige Rückmeldungen aus den Experimenten der Technikum- und Pilotanlage, konnte der Permeatfluss der Membran wesentlich verbessert werden. Die aktuelle Membrangeneration bzw. Mastercharge zeigt keine Probleme und eine gute Charakteristik unter Technikum- sowie Pilotversuchsbedingungen. Letztere mit Maximaltemperatur und chemischer Belastung durch aggressive Zusatzkomponenten (vgl. Abb. 5.21).

Die dargestellten Einflüsse verschiedener Parameter des Prozesses mit dem EtOH / Wasser-Gemisch lassen sich qualitativ auf die anderen Einsatzgemische übertragen.

Fehlerbalken im Datum zeigen die mittlere Standardabweichung *rms* (*root-mean-square deviation*) des Datenfits mit *ndf* als Freiheitsgrad [27]:

$$rms = \sqrt{\frac{\chi^2}{ndf}} \quad (4.1)$$

Allgemein sind die Fits für eine übersichtlichere Darstellung eingezeichnet. Aus den Diagrammen der Permeanzen werden darüberhinaus ihre regressierten Parameter für das Modell in Kapitel 6 übernommen (vgl. Tab. 4.3).

EtOH / Wasser

In der ersten Generation der Membranmodifizierung ist eine einfach beschichtete Membran mit überarbeiteter Kompositstruktur und einem neu ausgewähltem Vlies produziert worden. Die Art der Trennschichtvernetzung und porösen Stützschiicht wurde dabei verbessert um der hohen Temperatur und den entsprechend hohen Permeatflüssen standzuhalten.

Die ersten Tests verliefen vielversprechend bezüglich der Trennleistung im Vergleich zur Ausgangsmembran und im Vergleich zu Membranen anderer Materialien (vgl. Abb. 2.3 und Abb. 4.12). Deutlich ist die hohe Flußleistung im Vergleich zu der keramischen Zeolithmembran zu erkennen.

Nach kurzer Zeit mussten jedoch die meisten Versuche dazu abgebrochen werden, da die Zusammensetzung des Permeats erhebliche Spuren von Lösungsmittel aufwies. Dies stellte ein eindeutiges Indiz für eine beschädigte Trennschicht dar.

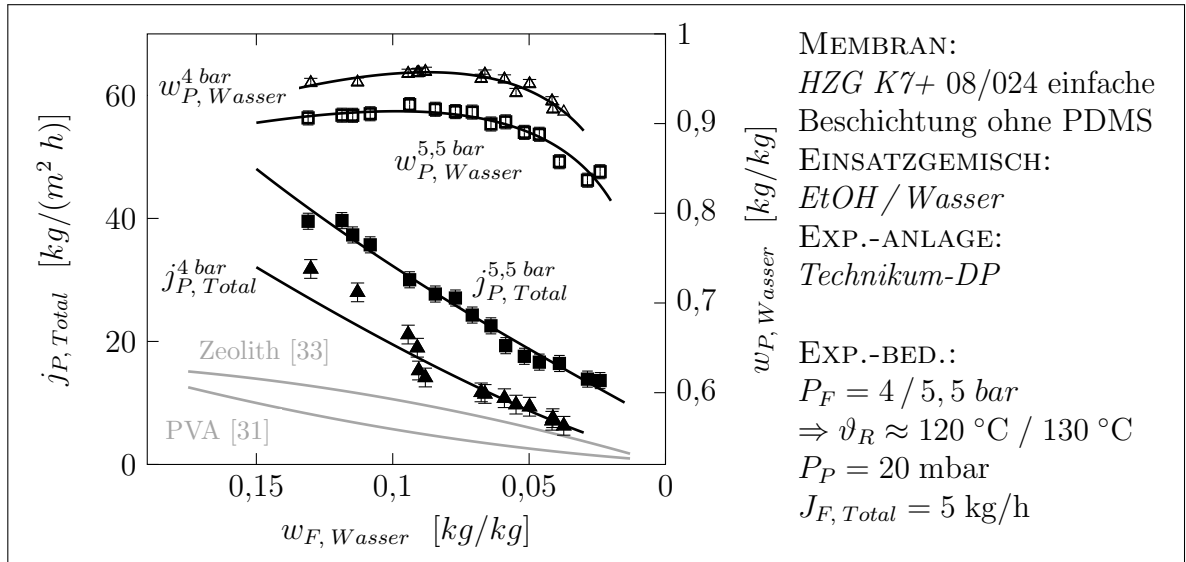


Abbildung 4.12: Charakteristik der ersten Membrangeneration

Aus Abbildung 4.12 wird die erhebliche Performancesteigerung der Dampfpermeation durch Temperatursteigerung des Sattedampfs (bzw. Drucksteigerung) deutlich. Die Reinheit des Permeats nimmt dabei geringfügig ab. Dies stellt ein bekanntes Verhalten von Membranen dar. Die eingangs postulierten Zielkriterien werden in dieser Entwicklungsstufe bezüglich Reinheit und Massenstromdichte bei 0,1 kg/kg und 4 bar schon weit übertroffen, allerdings nur in dem relativ kurzen Zeitraum in dem die Membran unbeschädigt blieb. Die hohe Permeatstromdichte ließ Spielraum für eine Stabilisierung durch mehrfache Trennschichtauftragung (vgl. Abschn. 4.1.3).

Die berechneten Permeanzen für Wasser aus der ersten Membrangeneration liegen ungefähr auf einem konstanten Wert für die getesteten Feeddrücke, damit lassen sie sich in den Modellberechnungen als Konstante anwenden, auch bei Variation der Temperatur und damit des Drucks (vgl. Abb. 4.13). Diese Kontrolle sollte immer durchgeführt werden, bevor Permeanzen zur Modellierung mit variierenden Designparametern verwendet werden.

Sollte ein signifikanter Unterschied der Permeanzen vorhanden sein, müssen weitere Einflussgrößen in einer Permeanzfunktion einbezogen werden. Eventuell eine Funktion in Abhängigkeit des Feedwasseranteils und/oder ein Arrhenius-Ansatz, um ggfs. die Temperaturabhängigkeit gesondert zu berücksichtigen. Für die Permeanz des Ethanol kann hier eine Geradenfunktion, mit entsprechendem Gefälle bei Abreicherung des Retentats, genutzt werden (vgl. Abb. 4.14).

Aufgrund der Stabilitätsprobleme und mangels konstanter Trenneigenschaften der

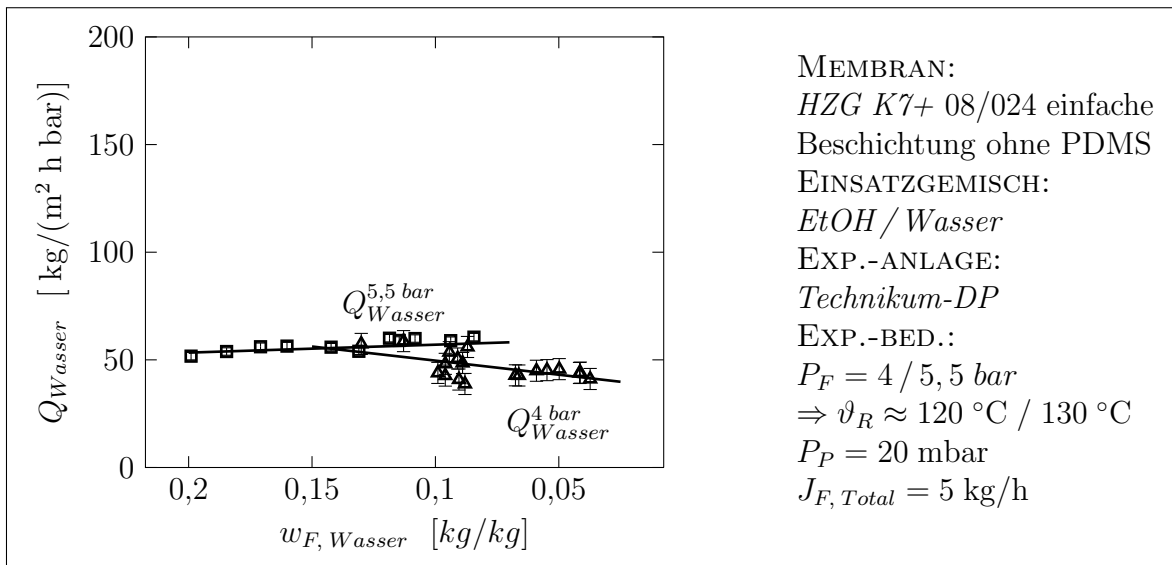


Abbildung 4.13: Wasser-Permeanz der ersten Membrangeneration

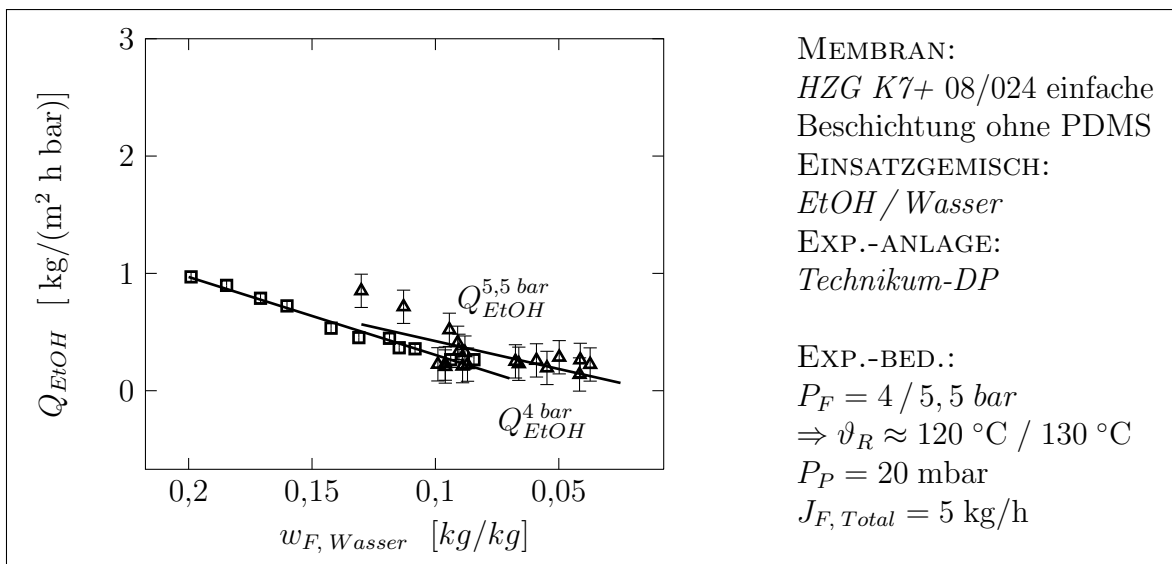


Abbildung 4.14: Ethanol-Permeanz der ersten Membrangeneration

einschichtigen Membran wurde dieser Herstellungsansatz verworfen. Grösserer Wert wurde nun auf die Beständigkeit gelegt, auch wenn sich der Permeatfluss dabei verringerte (vgl. Abb. 4.21 und Abb. 4.16). Die Zielkriterien des Projekts konnten trotzdem erfüllt werden.

Die Abrasionsschutzschicht aus PDMS hat keinen messbaren Einfluss auf den Permeatfluss oder die Trennung (vgl. Abb. 4.15). Die leichte Steigerung des Permeatflusses bei den Messungen mit PDMS liegt in dem Bereich der Fertigungsungenauigkeiten der Membran und hat keine Relevanz. Massenstromzunahme durch eine zusätzliche Beschichtung ist auszuschließen.

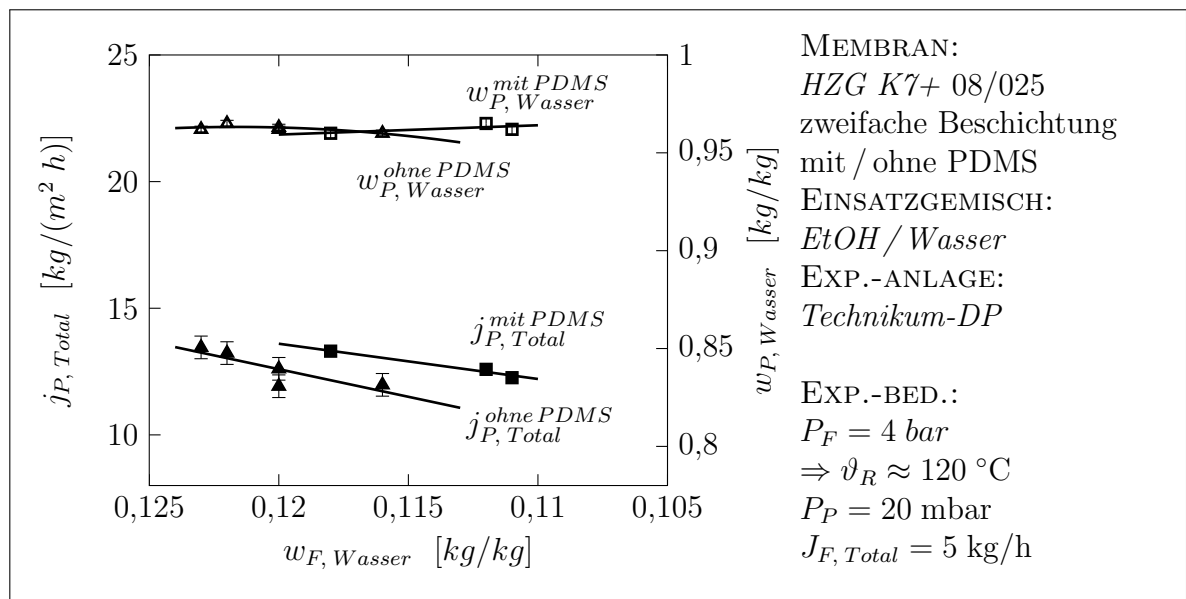


Abbildung 4.15: Einfluss der Abrasionsschutzschicht aus PDMS

Um Auswirkungen der Schutzschicht zu überprüfen, ist es sinnvoll einen geringen Feedwassergehalt zu vermeiden, weil dadurch die hoch diffusionsfähige und nicht selektive PDMS-Schicht kaum auffallen würde.

Durch die mehrfache Trennschicht-Beschichtung wird die Selektivität erhöht und der Permeatfluss verringert (vgl. Abb. 4.16).

Dies wird auch von der Dicke der Einzelschichten, also dem Beschichtungsspalt bei der Herstellung und der Viskosität der Beschichtungslösung beeinflusst (vgl. Abschn. 4.1.3).

In den Technikum-Experimenten hat die Variation des Permeatdrucks zwischen 20 und 100 mbar für den Permeatfluss keinen signifikanten Unterschied ergeben (vgl. Abb.

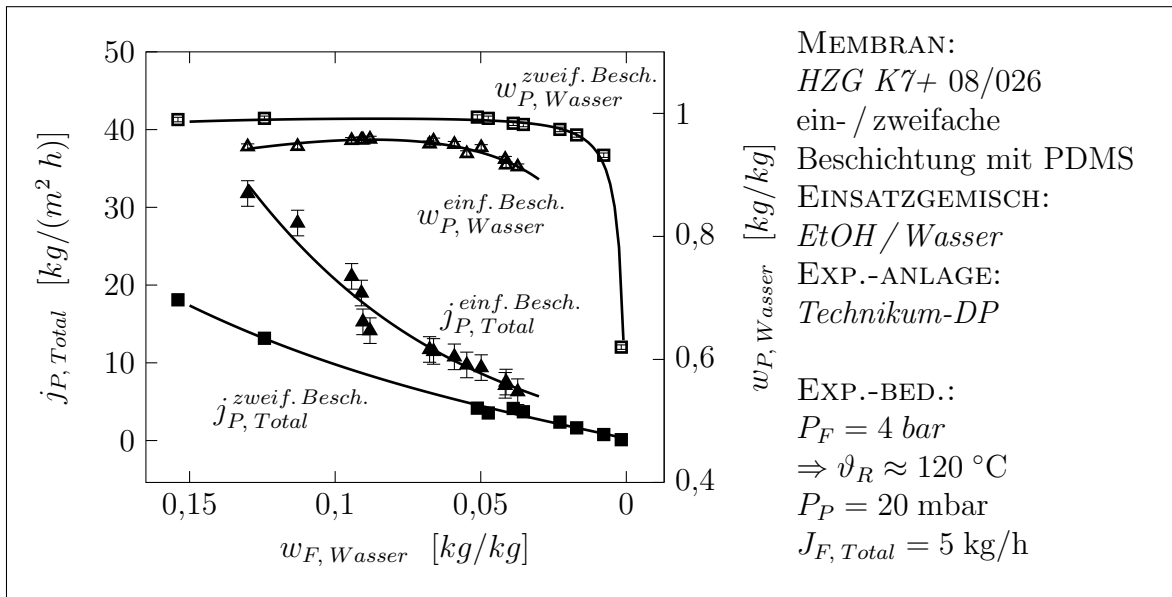


Abbildung 4.16: Vergleich der Einfach- und Zweifachbeschichtung

4.17). Daraus lässt sich folgern, dass die Permeatdruckverluste in den Taschen bei den Pilotexperimenten wesentlich höher sein müssen (vgl. Kap. 5).

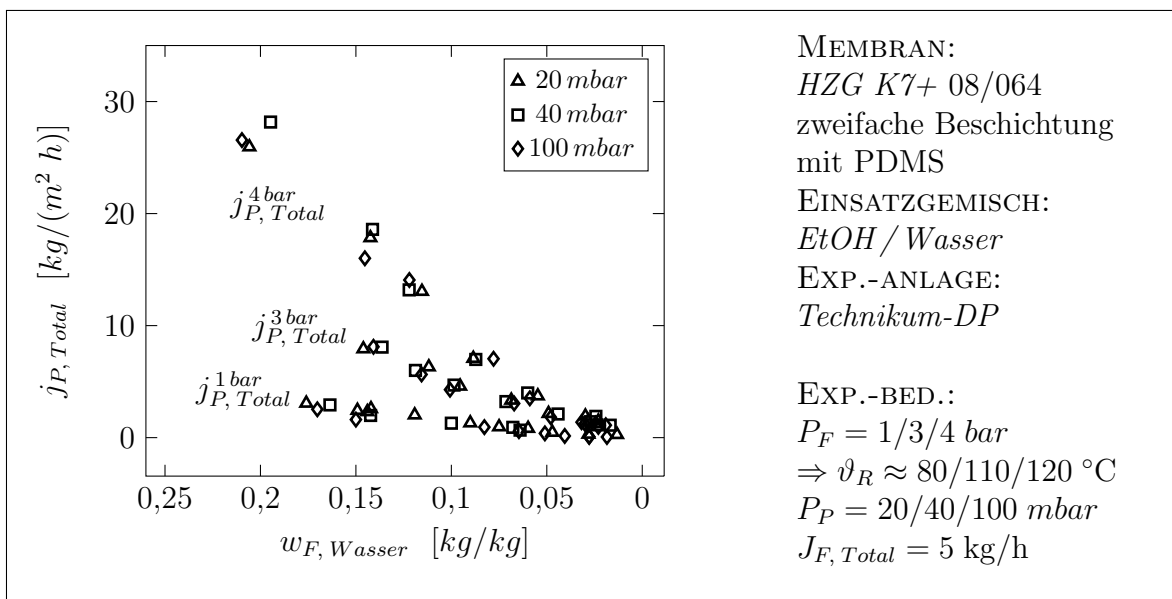


Abbildung 4.17: Verhalten bei Variation von Retentatdruck und Permeatdruck

Aus den Massenanteilen im Permeat desselben Versuchs lässt sich ableiten, dass bei geringem Wasseranteil im Feed, die Permeatanteile für die verschiedenen Permeatdrücke beeinflusst werden (vgl. Abb. 4.18). Verringert sich der Permeatfluss mit dem Wasseranteil

im Feed, fällt die Verunreinigung des Permeats in Abhängigkeit des Permeatdrucks stärker aus. Der Permeat-Wasseranteil verringert sich also mit zunehmendem Permeatdruck und abnehmendem Feedmassenanteil des Wassers [26]. Bei höheren Wasserkonzentrationen im

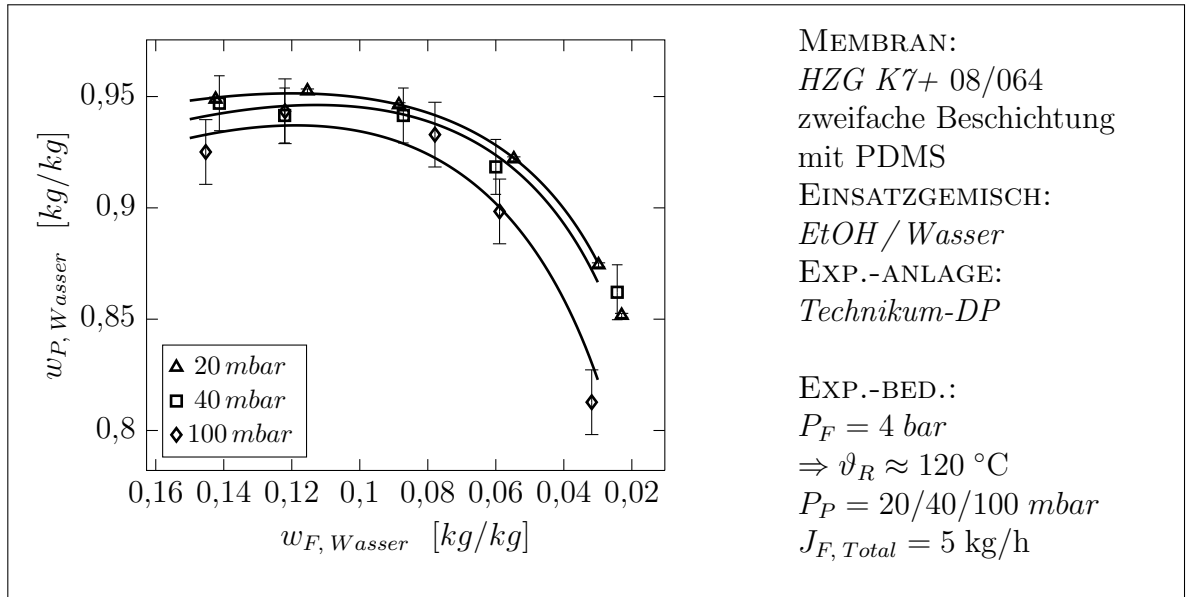


Abbildung 4.18: Verhalten bei Variation des Permeatdrucks

Feed und dementsprechend höherem Permeatfluss besitzen die Unterschiede im Permeat untergeordnete Relevanz für das Verfahren. Dies ist auch der Grund warum in industriellen Anlagen bei seriellen Modulkaskaden nur zum Ende der Abreicherung ein kostenintensiv zu erzeugendes hohes Vakuum zur Verbesserung der Trennleistung eingesetzt wird. Für ein Auslegungstool wäre es deshalb interessant in einer Modulverschaltung die Permeatdrücke frei einstellen zu können. Der Unterschied zwischen 40 und 20 mbar erscheint in den Experimenten vernachlässigbar, bei 100 mbar wird er sehr wohl deutlich. Im letzteren Fall wäre es möglich, dass das Trennziel nicht erreicht werden kann, weil vorher schon der Wasseranteil im Permeat gegen Null sinkt.

Ab einem Grenzwert des entwässerten Retentats, kann durch eine weitere Permeatdruckerniedrigung keine effiziente Permeatzusammensetzung erreicht werden. Nur eine Steigerung der Membranselektivität ermöglicht dann einen sinnvollen Wasseranteil im Permeat. Dies ist besonders wichtig wenn das Permeat als Produkt gewonnen werden soll. Der Zusammenhang ist in [30] anhand eines Prozesses zur Sauerstoffgewinnung durch Trennfaktor und Druckverhältnis P_P/P_F erläutert.

Da die Verunreinigung des Permeats in dieser Arbeit zweitrangig ist, kann eine sinnvolle Entwässerung durchaus bei geringem Wasseranteil und herabgesetztem Druck im Permeat

weitergeführt werden. Zu berücksichtigen ist auch die Möglichkeit der Rückführung im Hybrid-Prozess. Letztendlich ist es eine Frage der energetischen Optimierung mit einem Auslegungswerkzeug. Ein Batchversuch in Abschnitt 5.4 zeigt schliesslich, dass eine Entwässerung noch bei 50 mbar möglich wäre (ohne dabei die Effizienz zu hinterfragen).

Das Entwicklungsziel von mindestens $j_{P,Total} = 10 \text{ kg}/(\text{m}^2 \text{ h})$ bei $w_{F,W} = 0,1 \text{ kg/kg}$ für $P_F = 4 \text{ bar}$ wird übertroffen, kann aber für $P_F = 3 \text{ bar}$ nicht mehr erreicht werden (vgl. Abb. 4.17).

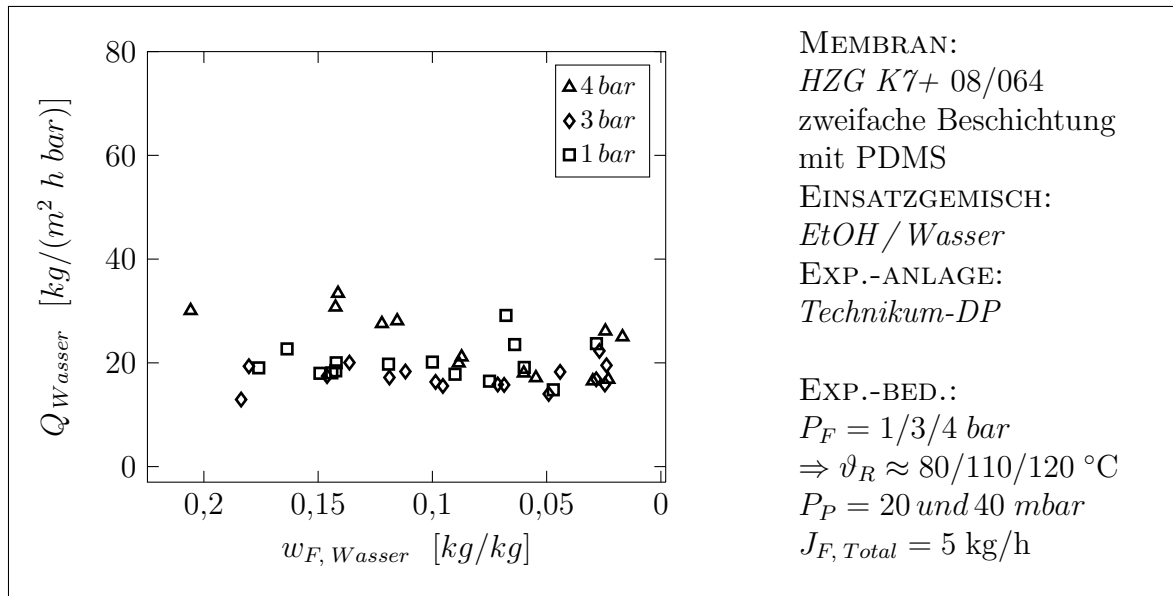


Abbildung 4.19: Wasser-Permeanz bei Variation des Retentatdrucks

Die Permeanzen des Wassers sind annähernd konstant bzw. zeigen eine breite Streuung ohne Trend für die zweifach beschichtete Membran (vgl. Abb. 4.19).

Für EtOH ist es eine Funktion, die bei hohen Wasseranteilen auch von der Feedtemperatur bzw. des Sattdampfdrucks abhängt (vgl. Abb. 4.20). Für die grafische Darstellung der Datenpunkte wurden die Ergebnisse der beiden Permeatdrücke 20 und 40 mbar gemeinsam eingezeichnet, da die partiellen Massenstromdichten $j_{P,i}$ keine signifikante Abhängigkeit aufweisen und sie dabei helfen eine Trendlinie zu approximieren.

Ob evtl. Messungenauigkeiten zu einer Fehlinterpretation führen wurde nicht verifiziert. Die Auswertung des Experiments ist in den zuvor getroffenen Aussagen konsistent. Es handelt sich allerdings um eine Zwischenstufe der Membrangenerationen, deshalb ist die Anwendbarkeit der Permeanzberechnung nachrangig. Bei Relevanz sollte eine Auswahl der Permeanzfunktion in Abhängigkeit des Feeddrucks im Modell berücksichtigt werden.

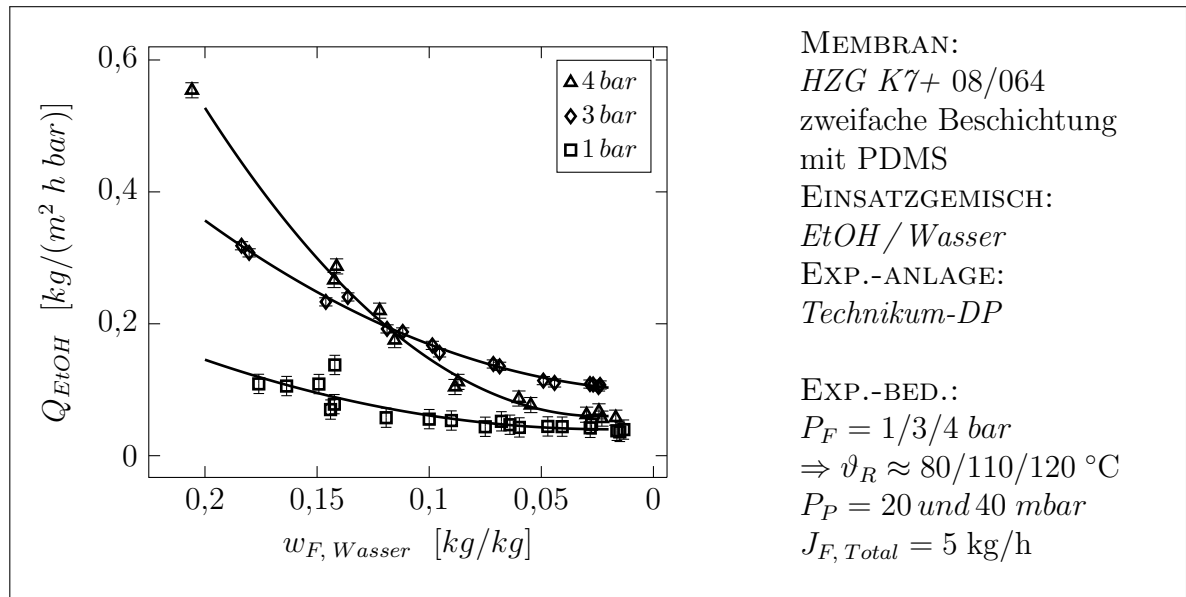


Abbildung 4.20: Ethanol-Permeanz bei Variation des Retentatdrucks

Mit einer dreifach beschichteten Membran konnten die Optimierungsschritte abgeschlossen werden (vgl. Abb. 4.21). Sie erwies sich als erfolgreiche Entwicklung, gekennzeichnet durch Stabilität und konstante Messwerte. Die Experimente ergaben keine signifikanten Unterschiede des Permeatmassenstroms im Vergleich zu der zweifach beschichteten Variante. Einziges Manko ist die aufwendigere Herstellung.

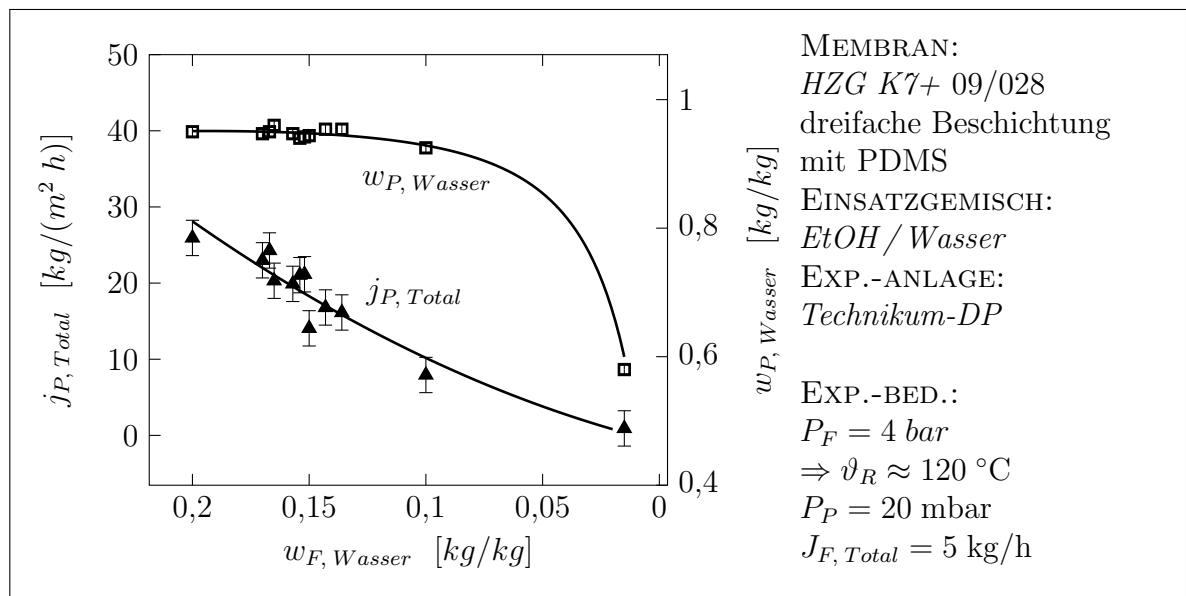


Abbildung 4.21: Charakteristik der dreifach beschichteten Mastercharge

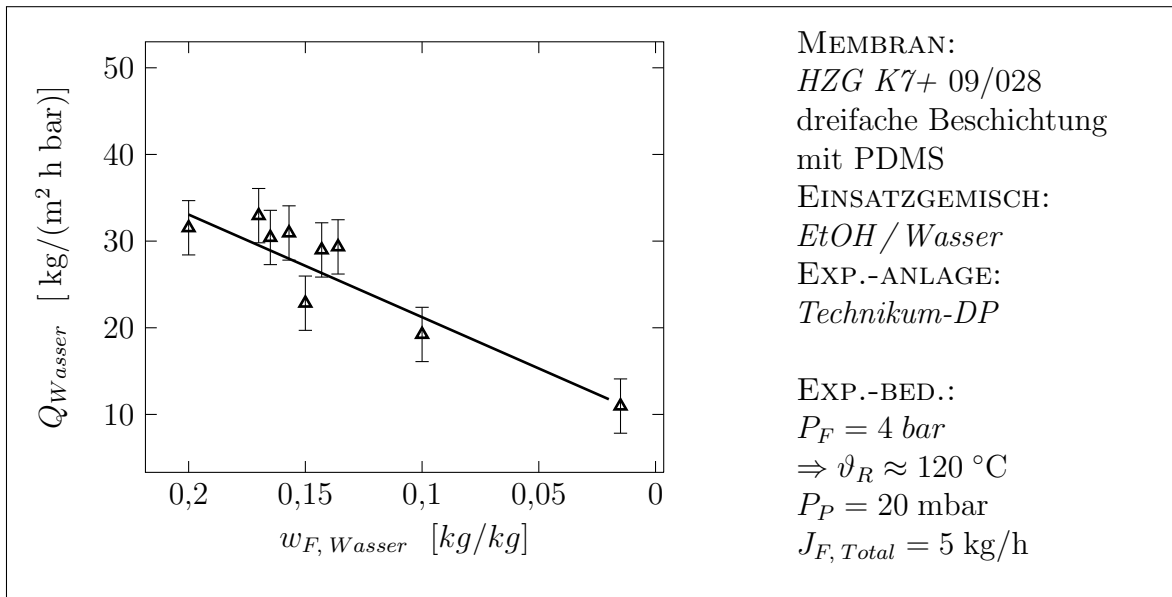


Abbildung 4.22: Wasser-Permeanz der dreifach beschichteten Mastercharge

Bei beiden Permeanzen für die dreifach beschichtete Membran kann man eine Abhängigkeit der Feedzusammensetzung erkennen (vgl. Abb. 4.22 und Abb. 4.23). Hier empfiehlt es sich Funktionen für die Permeanzen in der Modellierung zu verwenden. Wobei Geradengleichung, quadratische oder kubische Parameter-Funktion angewendet werden können.

Bei der Verwendung von Permeanzfunktionen im Simulationsmodell, sollte die Funktion bei einer hohen Messwerstreuung, einem Worst-Case-Szenario entsprechen. Außerdem sollte auf die Kurvenform geachtet werden, besonders für den Verlauf zum Ende der Abreicherung. Bei der Ethanolpermeanz bietet sich eine degressive Kurve mit zunehmender Abreicherung an und bei der Wasserpermeanz eine Gerade. Das bedeutet es sollte eine eher höhere EtOH-Permeanz und eine geringere Wasserpermeanz aus der Regression bei weit fortgeschrittener Entwässerung durch erzielt werden.

Mit dieser Membran konnte eine Mastercharge erzeugt und charakterisiert werden, deren Daten im Auslegungswerkzeug für die Anlagenplanung enthalten sind (vgl. Kap. 6).

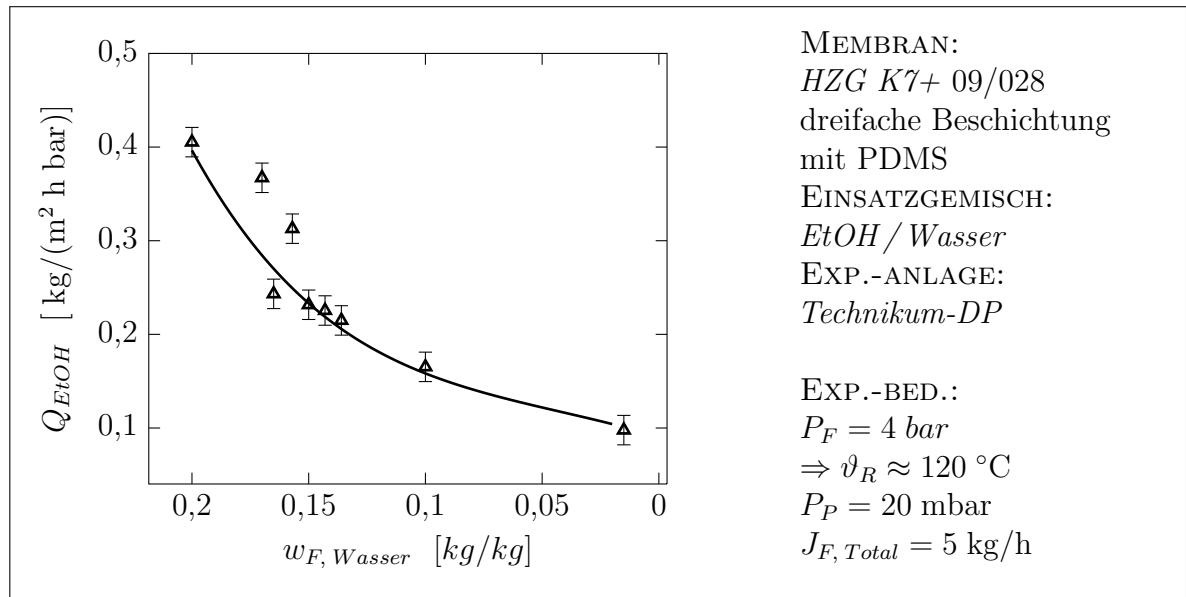


Abbildung 4.23: Ethanol-Permeanz der dreifach beschichteten Mastercharge

IPA / Wasser

Temperatur und Druck des dargestellten IPA / Wasser-Experiments sind vergleichbar mit den Experimenten zum EtOH / Wasser-Gemisch. Für Lösungsmittel die über geringere Polarität verfügen als Ethanol, stellt sich eine Trenncharakteristik mit höherer Selektivität ein (vgl. Abb. 4.24 und Abb. 4.21). Der Gesamtpermeatfluss nimmt ab und die Reinheit des Permeats nimmt dabei zu.

Die Permeanzen der Komponenten können durch eine Regression über degressive Parameterkurven gebildet werden.

Wobei der Kurvenverlauf der Wasserpermeanz eine geringere Abweichung von der Linearität besitzt als die Permeanz des Lösungsmittels (vgl. Abb. 4.25 und Abb. 4.26). Diese Beobachtung konnte schon mit dem EtOH / Wasser-Gemisch veranschaulicht werden.

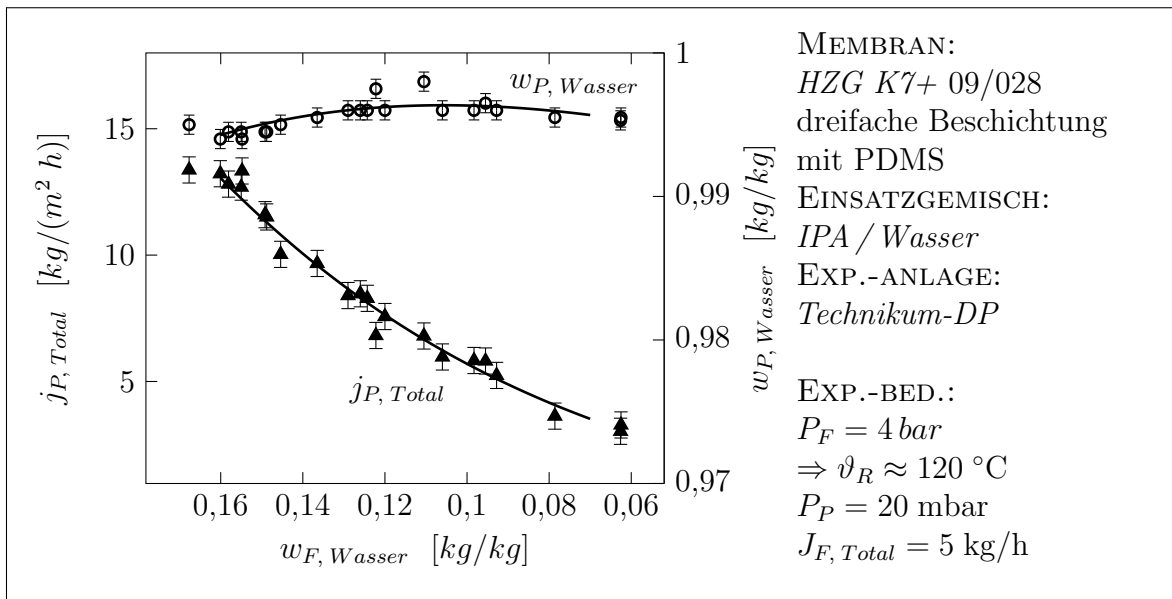


Abbildung 4.24: Charakteristik der Mastercharge mit Isopropanol / Wasser [15]

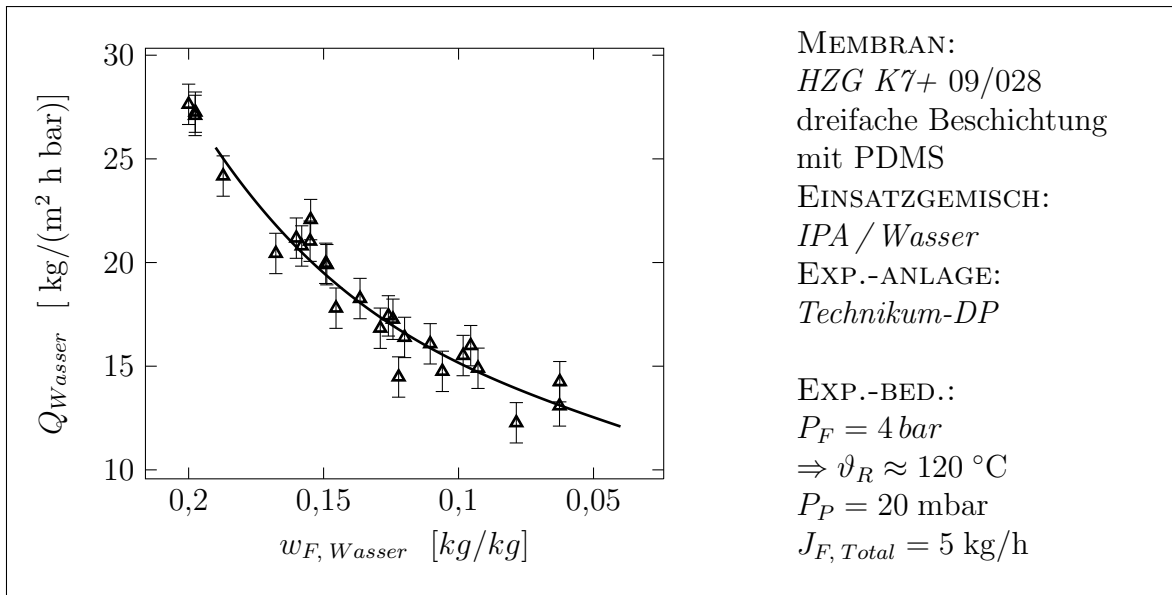


Abbildung 4.25: Wasser-Permeanz der Mastercharge [15]

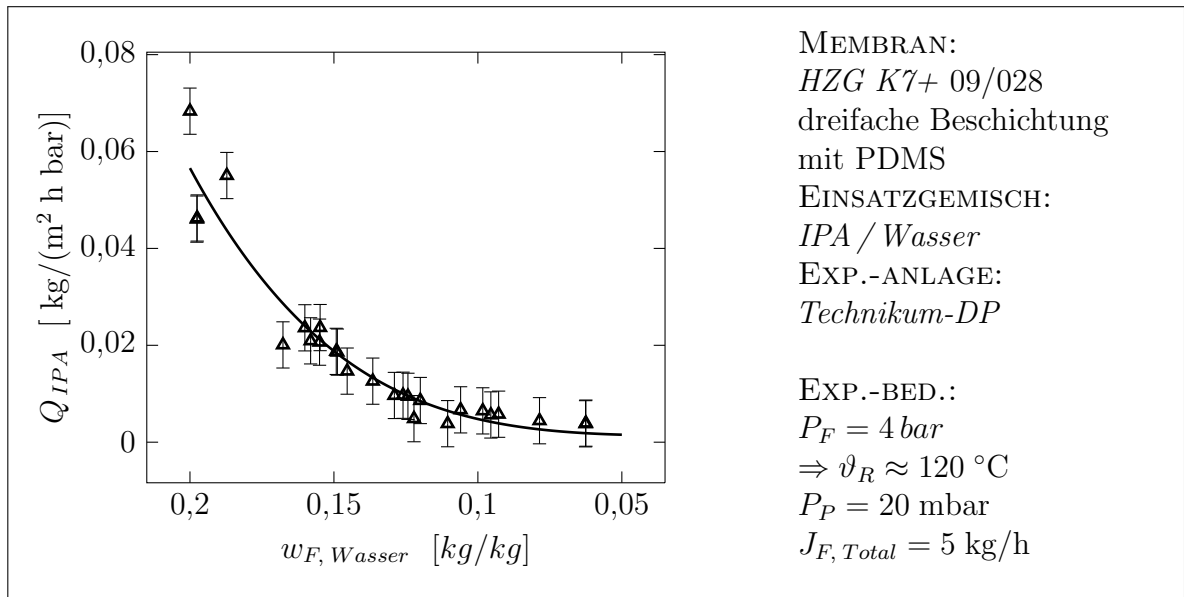


Abbildung 4.26: Isopropanol-Permeanz der Mastercharge [15]

I-BuOH/Wasser

Die Versuche zum I-BuOH / Wasser-Gemisch mussten in der Technikumanlage bei geringerem Druck durchgeführt werden, da der Verdampfer nicht für die Energiezufuhr bei entsprechenden VLE-Bedingungen ausgelegt ist. Die angegebene Temperaturspanne von $T_R \approx 135$ bis $140 \text{ }^\circ\text{C}$ für den untersuchten Bereich der Gemischzusammensetzung nach dem Temperatur-Minimum-Azeotrop, zeigt den hohen Grad der Nicht-Idealität (vgl. Abb. 4.27). I-BuOH ist ein unpolares Lösungsmittel.

Die Reinheit des Permeats steigt im Vergleich zur Messung des IPA / Wasser-Gemisches. Der Permeatfluss ist wesentlich geringer als bei einem Lösungsmittel mit höherer Polarität, obwohl die Temperatur des Sattdampfes und damit die Triebkräfte höher sind. Der Feeddruck ist nicht ausschlaggebend, wie ein Vergleich mit den Messungen zum MEK / Wasser-Gemisch zeigt (vgl. Abb. 4.30). Die theoretischen Zusammenhänge zur Triebkraft werden in Abschnitt 2.1.2 erläutert.

Die Permeanz des Wassers kann mit einer Geradengleichung approximiert werden (vgl. Abb. 4.28). Durch den geringen I-BuOH Anteil im Permeatfluss und damit einhergehenden Analyseschwierigkeiten, sind die berechneten I-BuOH-Permeanzen hohen Schwankungen unterlegen (vgl. Abb. 4.29). Die Messergebnisse werden trotzdem mit einer Geradengleichung approximiert und für die Simulation genutzt. Die geringen Absolutwerte werden bei einer Simulation kaum durch mangelnde Präzision auffallen.

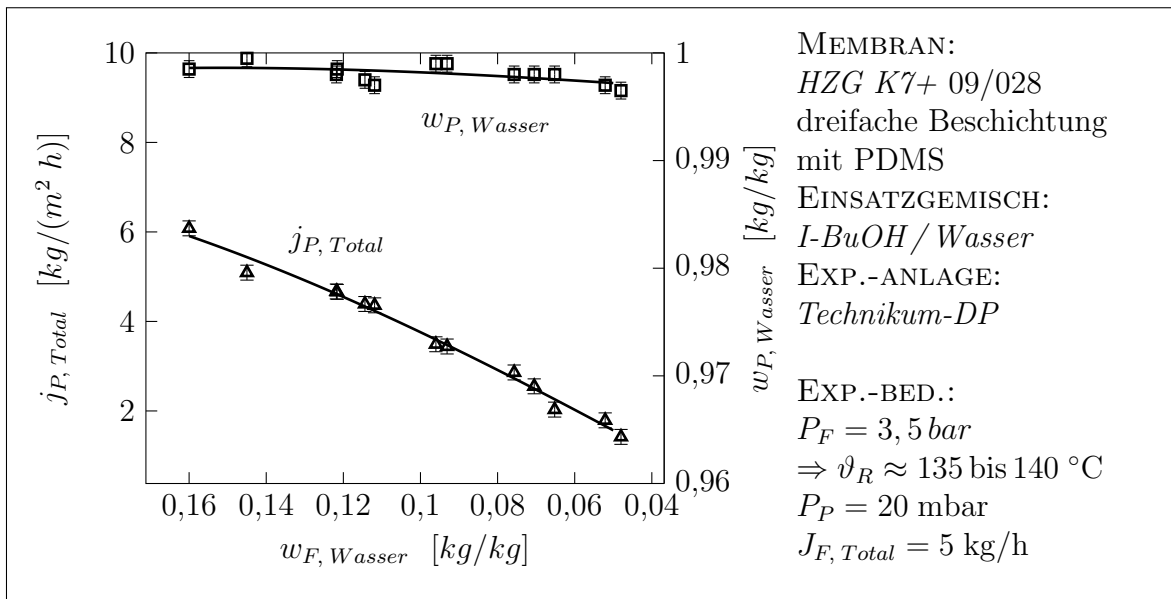


Abbildung 4.27: Charakteristik der Mastercharge mit Isobutanol / Wasser [15]

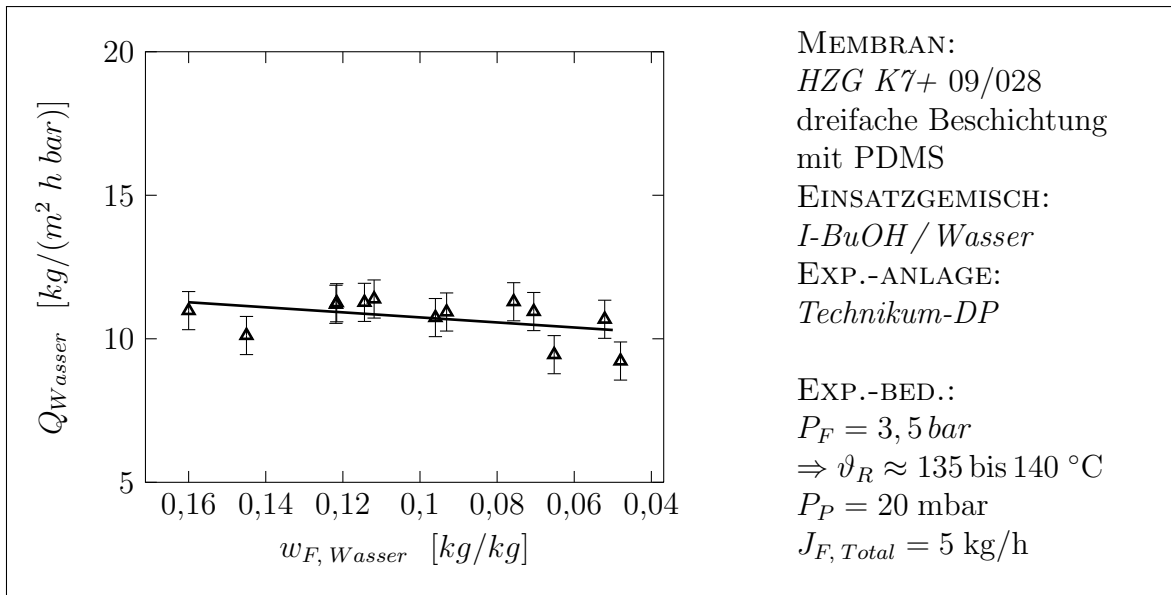


Abbildung 4.28: Wasser-Permeanz der Mastercharge [15]

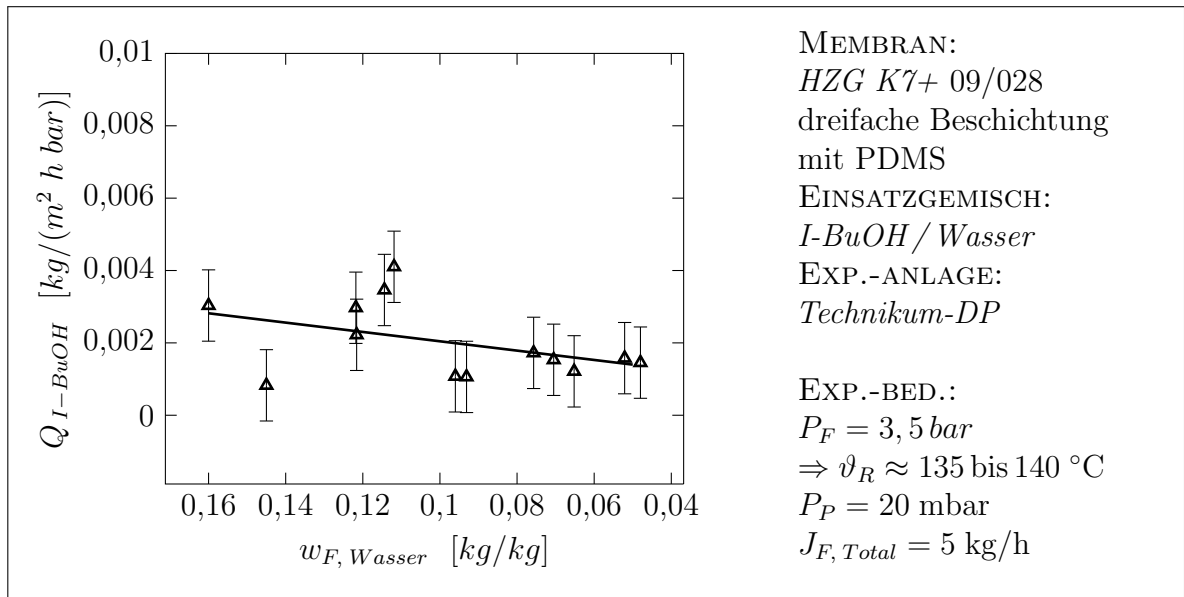


Abbildung 4.29: I-BuOH-Permeanz der Mastercharge [15]

MEK / Wasser

Die Experimente mit dem MEK / Wasser-Gemisch zeigen einen geringeren Permeatfluss als zuvor vermessene Einsatzgemische (vgl. Abb. 4.30).

Ein Erklärungsversuch kann mithilfe der Struktur des Moleküls erfolgen. Die hochpolare Sauerstoff-Doppelbindung befindet sich mittig des Moleküls. Bei der Sorption in die polare Polymerstruktur der Trennschicht stellt sich das Molekül quer, mit der Keto-Einheit voran, und behindert dabei in grösserem Maß den Transport des Wassers durch das freie Volumen, als dies durch ein vertikal sorbiertes, kleineres oder weniger polares Lösungsmittelmolekül geschehen würde. Die Keto-Einheit stellt sich als eine stärker polare und einfacher zugängliche funktionelle Gruppe dar, als eine Hydroxy-Einheit. Aus diesem Grund ist eine Erklärung nur durch die Stärke der Polarität nicht möglich. Im Vergleich mit MEK müssten die anderen getesteten Lösungsmittel bzgl. der Permeatstromdichte schlechter abschneiden. Dieser Erklärungsversuch könnte durch weitere Versuche mit entsprechenden Gemisch-Variationen überprüft werden.

Für die Permeanzfunktionen gilt ein ähnlicher Zusammenhang wie er bei dem I-BuOH / Wasser-Gemisch beschrieben wurde (vgl. Abb. 4.31 und Abb. 4.32).

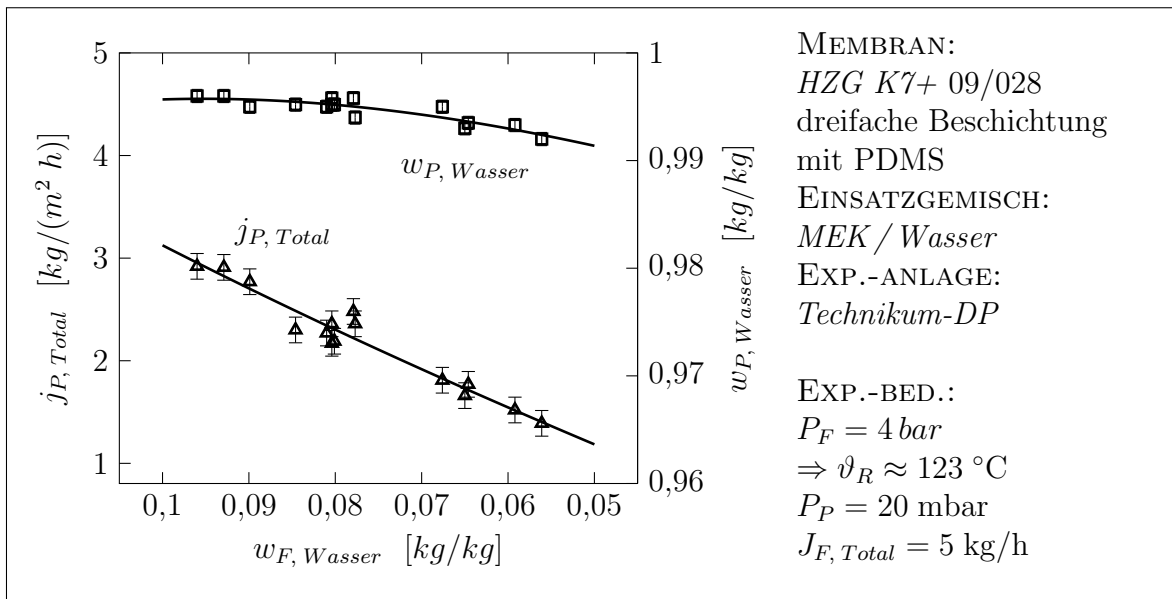


Abbildung 4.30: Charakteristik der Mastercharge mit MEK / Wasser [15]

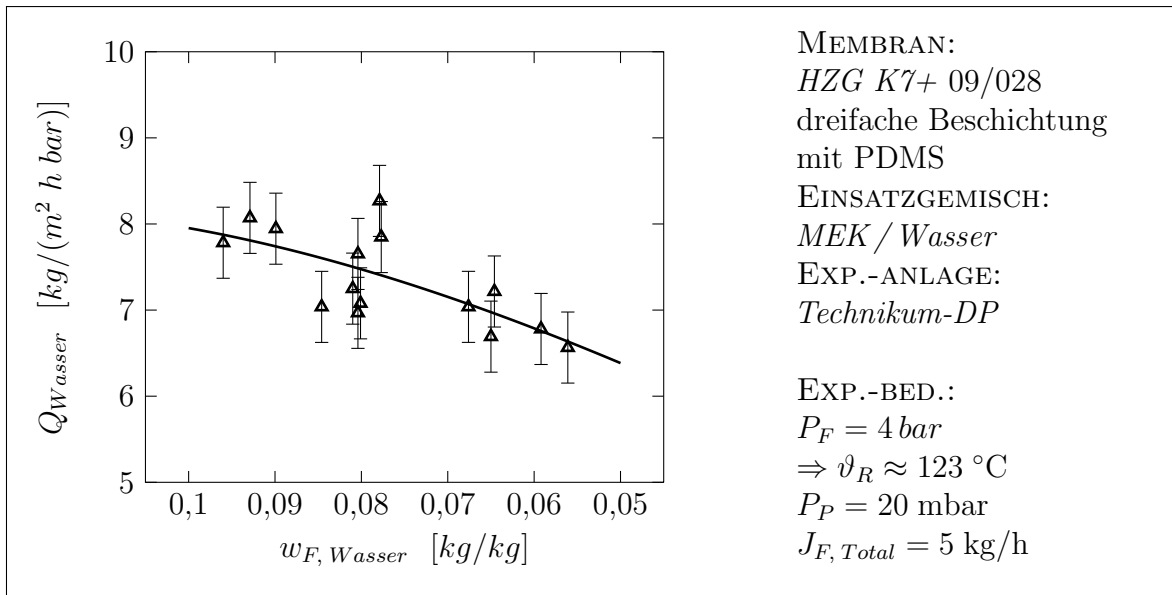


Abbildung 4.31: Wasser-Permeanz der Mastercharge [15]

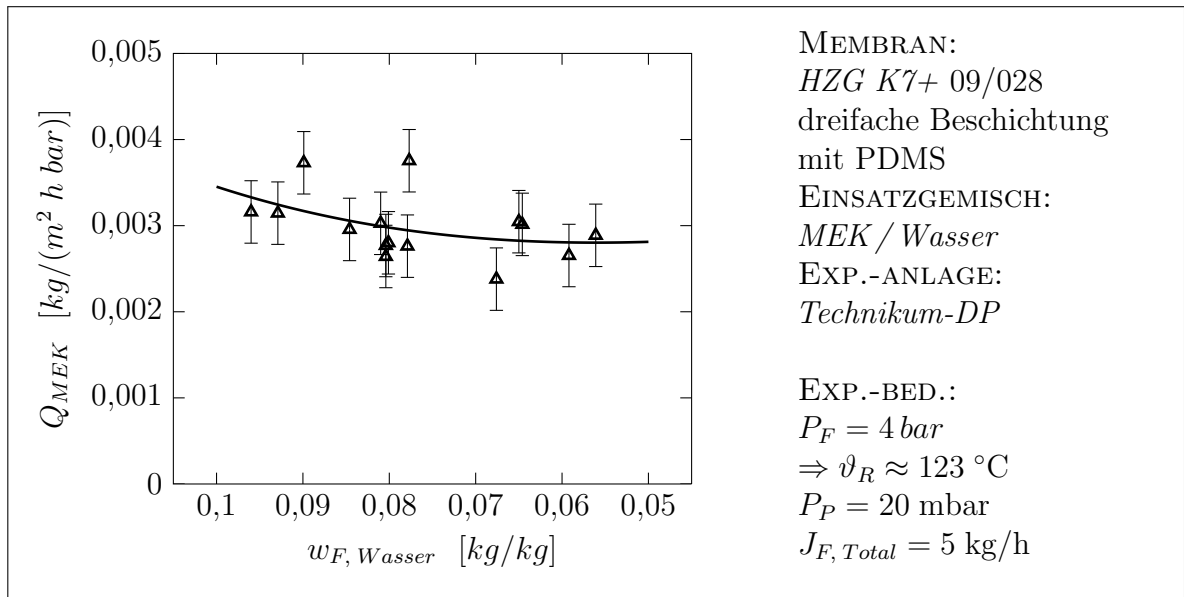


Abbildung 4.32: MEK-Permeanz der Mastercharge [15]

2-BuOH / Wasser

Parallel zu den hier dargestellten Ausführungen wurde innerhalb des Projekts ein Qualitätskontrollsystem erarbeitet. Während der laufenden industriellen Produktion soll damit die Güte der Membran sichergestellt werden. Als Testverfahren wird die einfacher handhabbare Pervaporation unter atmosphärischem Druck eingesetzt (vgl. Abb. 4.33). Das Testgemisch soll 2-BuOH / Wasser sein. Diese Auswahl ist ein Ergebnis der gewonnenen Erfahrungen von den Experimentalanlagen und von der Handhabbarkeit in der Probenanalytik.

Unterhalb von $80 \text{ }^\circ\text{C}$ verringert sich der Permeatfluss soweit, dass eine präzise Messung und Auswertung erschwert wird (vgl. Abb. 4.33). Näher zum Siedepunkt würde das Vorlagegemisch bei kontinuierlichem Betrieb erheblich verdunsten. Dies erzwingt wiederum eine energieintensivere Kühlung für die Rückkondensation vor dem Entlastungsventil.

Dem Einsatzgemisch wird zusätzlich Methylenblau beigemischt. Das stellt keine Beeinträchtigung für die Trenneigenschaften dar, ist aber ein hervorragender Indikator für Fehlstellen. Bei intakter Membran kann der Farbstoff die Trennschicht-Barriere nicht passieren. Die Permeatmenge und -zusammensetzung ist dementsprechend ein Maß für die Membrancharakteristik und eine Methylenblaufärbung im Permeat zeigt Fehlstellen an. Beschädigungen werden zudem deutlich mit einem gefärbten Einlauftrichter auf der Membran sichtbar (vgl. Abb. 4.8).

Abbildung 4.33 zeigt Experimente mit zwei verschiedenen Membranen, deren Ergebnisse

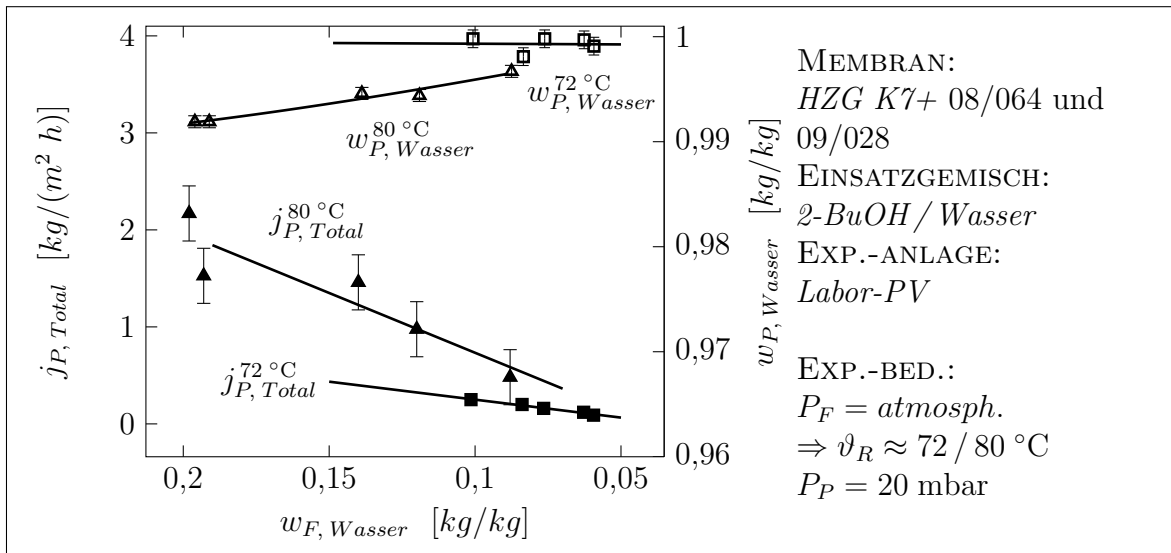


Abbildung 4.33: Pervaporation mit 2-BuOH / Wasser

vergleichbar waren und zwecks Trendlinien-Approximation zusammengelegt wurden. Durch die Messdaten lassen sich folgende Grenzwerte für die Membrankontrolle ableiten:

- Vorkontrolle ob keine Phasentrennung im Permeat zu erkennen ist. Die Phasentrennung würde eine weitere Analyse erübrigen¹.
- Das Permeat darf max. 0,01 kg/kg 2-BuOH enthalten.
- Es dürfen keine sichtbaren Fehlstellen auf der Membranoberfläche sein und es darf keine Blaufärbung des Permeats vorliegen.
- Der Permeatfluss soll bei Referenzbedingungen 1 kg/(m² h) nicht unterschreiten.

Die Referenzbedingungen sollen eine Feedzusammensetzung mit 0,15 kg/kg Wasser bei einer Feedtemperatur von 80 °C sein.

Für die Dampfpermeation gelten die Aussagen der zuvor verwendeten Einsatzgemische (vgl. Abb. 4.34, Abb. 4.35 und Abb. 4.36). Gemische mit 2-BuOH und I-BuOH besitzen dabei vergleichbare Permeatstromdichten, die höher als MEK-Gemische aber geringer als IPA-Gemische ausfallen.

¹Wobei hier die Entmischung einer Probe bei Umgebungsbedingungen gemeint ist, d.h. mit einer Mischungslücke bei 20 °C zwischen ca. 0,15 kg/kg und 0,7 kg/kg 2-BuOH (vgl. Abb. 3.8).

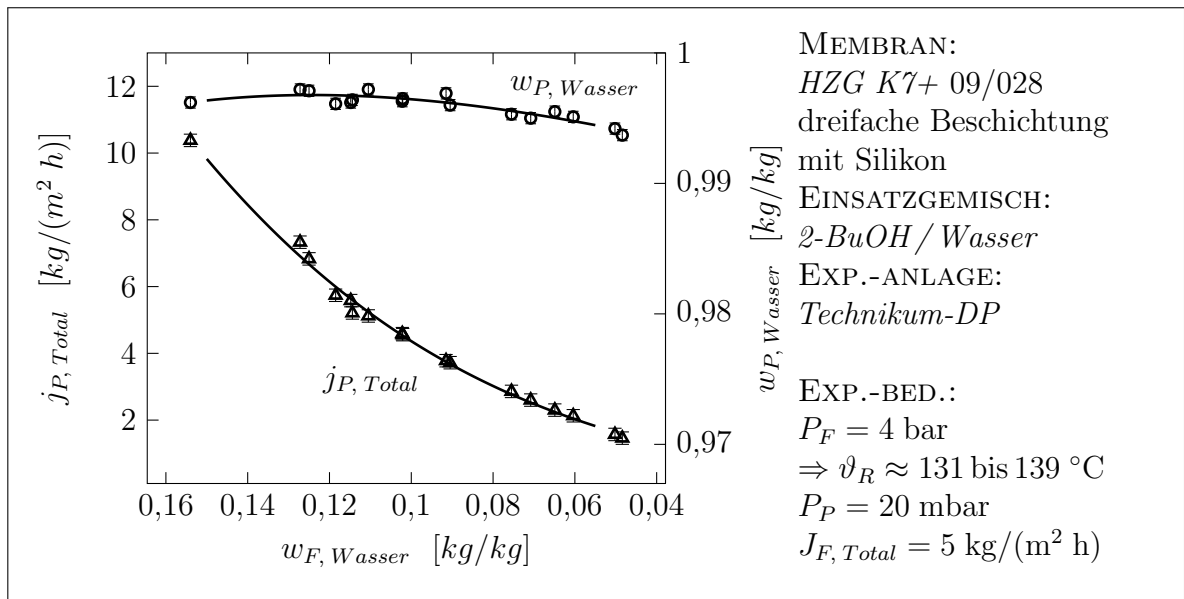


Abbildung 4.34: Charakteristik der Mastercharge mit 2-BuOH / Wasser

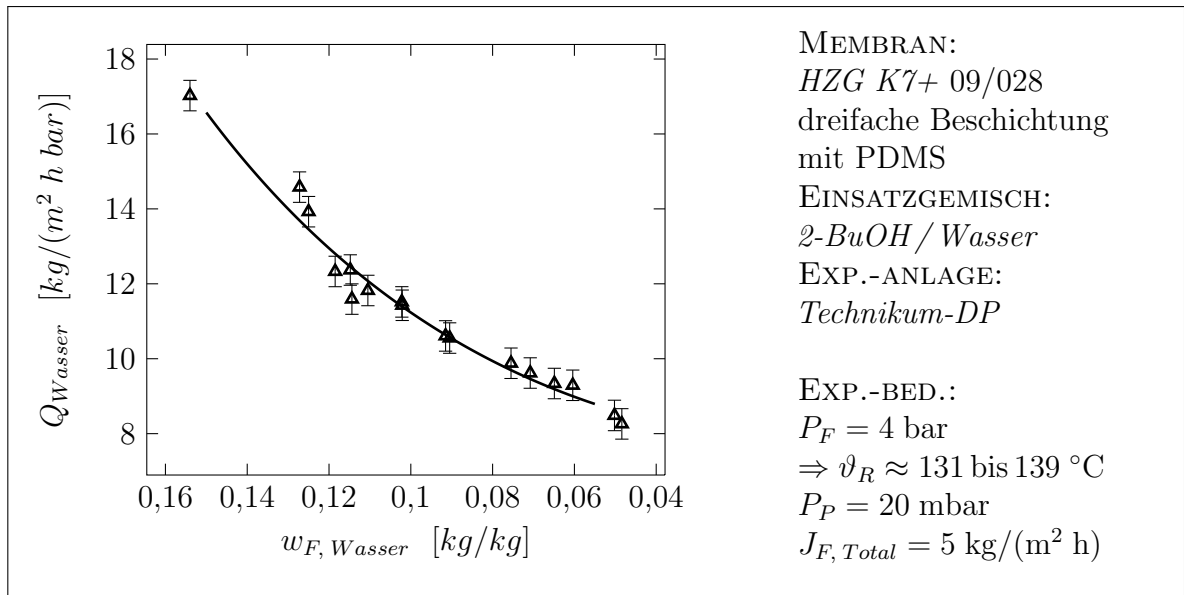


Abbildung 4.35: Wasser-Permeanz der Mastercharge

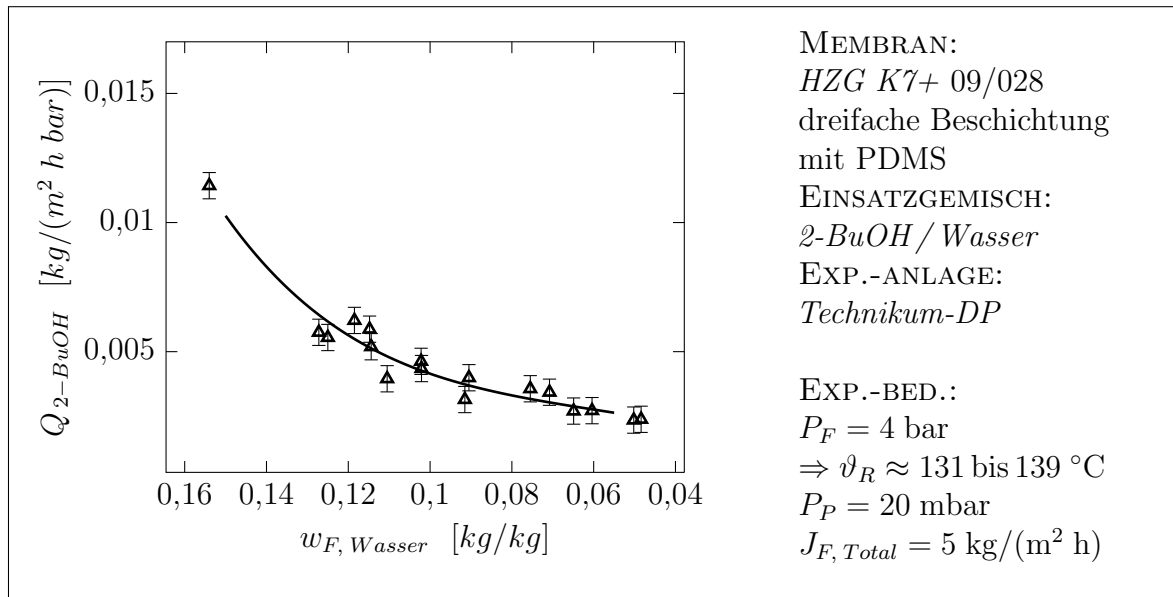


Abbildung 4.36: 2-BuOH-Permeanz der Mastercharge

Zusammenfassung der ermittelten Permeanzen

EINSATZGEMISCH	MEMBRAN	P_R [bar]	PERMEANZ $Q_{Lsg.mittel}$ [kg/(m ² h bar)]		PERMEANZ Q_{Wasser} [kg/(m ² h bar)]	
			$f(w_{F,W})$	$w_{F,W}$ = 0,1	$f(w_{F,W})$ ∨ const	$w_{F,W}$ = 0,1
EtOH / Wasser ¹	08/024	4	$Ax + B$	0,5	50	50
EtOH / Wasser ¹	08/064	4	$Ax^2 + Bx + C$	0,2	20	20
EtOH / Wasser	09/028	4	$Ax^4 + Bx^{0,8} + C$	0,17	$Ax + B$	23
IPA / Wasser	09/028	4	$Ax^4 + Bx^4 + C$	0,008	$Ax^4 + Bx + C$	15
I-BuOH / Wasser	09/028	3,5	$Ax + B$	0,002	$Ax + B$	11
2-BuOH / Wasser	09/028	4	$Ax^{0,1} + Bx^5 + C$	0,005	$Ax^2 + Bx^5 + C$	11
MEK / Wasser	09/028	4	$Ax^3 + Bx + C$	0,0035	$Ax^3 + Bx + C$	8

Tabelle 4.3: Permeanzen der Einsatzgemische bei $P_P = 0,02 \text{ bar}$

Die Parameter für Tabelle 4.3 befinden sich im Anhang (vgl. Tab. A.1 und Tab. A.2).

¹Diese Membran zeigt eine Zwischenstufe der Entwicklung und ist nur zum Vergleich aufgeführt aber nicht im Auslegungswerkzeug enthalten.

5 Parameter- und Werkstoffanalyse an einem Membrantaschenmodul

IN dem vorangehenden Kapitel wurde die sukzessive Verbesserung der Kompositmembran beschrieben und in Labor- und Technikumexperimenten validiert. Um eine Optimierung des Taschenmoduls durchzuführen, ist es nötig den Wirkungsgrad zu kennen bzw. herauszufinden inwiefern Optimierungsbedarf besteht. Der Wirkungsgrad kann hier mit der Permeatstromdichte einer strömungstechnisch optimalen Referenz (Testzelle), bezogen auf die Permeatstromdichte eines industriell anwendbaren Taschenmoduls definiert werden:

$$\eta = \frac{j_{P,Total}^{Taschenmodul}}{j_{P,Total}^{Testzelle}} \quad (5.1)$$

Hinsichtlich Membranfläche und allgemeiner Konstruktion kann das Modul sicherlich als ausreichend optimiert gelten, allerdings ist dies für die Gastrennung geschehen. Um den fluiddynamischen Optimierungsbedarf bei der Dampfpermeation zu überprüfen, wurden Vergleiche zwischen Experimenten der Pilotanlage und der Technikumanlage durchgeführt. Außerdem beinhaltet dieses Kapitel Untersuchungen der chemischen, thermischen und strömungsmechanischen Parameter der Strömungswege bzw. Beanspruchungen der Spacermaterialien.

Die Pilotexperimente zur Dampfpermeation sind lediglich mit dem Einsatzgemisch EtOH / Wasser bzw. Rohethanoldestillat durchgeführt worden. Dieses Stoffgemisch ist leicht handzuhaben, relativ ungiftig und die Untersuchungen lassen sich auf andere Stoffgemische übertragen.

5.1 Qualifizierung entscheidender Fluideffekte

Bei Experimenten der Dampfpermeation im Pilotmaßstab konnte die Membran-Performance der Technikum-Experimente nicht erreicht werden (vgl. Abb. 5.1).

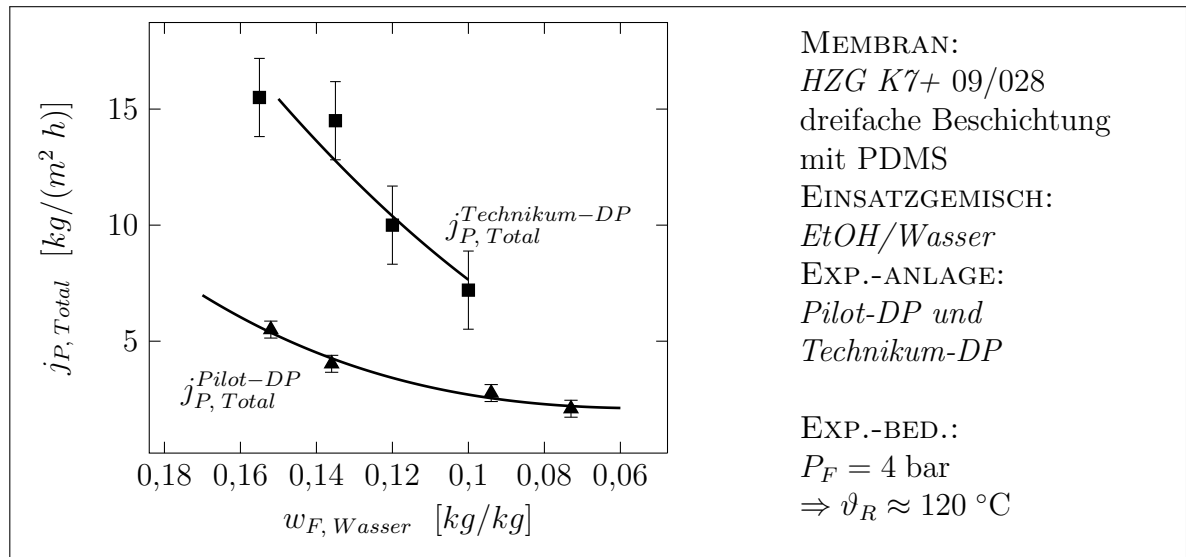


Abbildung 5.1: Vergleich von Technikum- und Pilotexperimenten mit derselben Membrancharge

Konzentrationspolarisation, Druckverlust im Retentat- sowie Permeatbereich, Verharren auf Siedetemperatur mit Teilkondensation von Sattedampf und Veränderungen des Membrantaschenmaterials sind die anzunehmenden wirkungsgrad-beeinflußenden Effekte des strömenden Fluids im Betrieb. Im Folgenden soll eine Bewertung der Auswirkungen der Fluideffekte auf die Dampfpermeation im industriellen Maßstab vorgenommen werden.

5.1.1 Trennschichtquellung und Überhitzung

Als eine Auswirkung von erhöhter Temperatur und erhöhtem Wassergehalt auf die Membran-Kompositstruktur tritt die Trennschichtquellung auf. Nach der Free-Volume-Theorie vergrößern sich die Zwischenräume in dem Polymernetzwerk der Membran (vgl. Abschn. 2.1.2). Die Polymerketten schwingen freier bei erniedrigter Viskosität des ternären Gemisches aus Polymer, Wasser und geringem Anteil Lösungsmittel. Sie werden außerdem durch Energiezufuhr beweglicher und dissoziieren. Je höher der Wasseranteil dabei ist, desto stärker ist auch die Quellung des Polymers. Der Effekt kann bis zu einer Zerstörung der Trennschicht führen.

In Technikum-Experimenten konnte festgestellt werden, dass bei einfacher Beschichtung die Zerstörung der hoch performanten Membran relativ schnell einsetzte. Die erarbeitete Membranmodifikation (vgl. Kap. 4) zielte u.a. auf die Stabilisierung der Trennschicht ab. Mehrfachbeschichtungen führten zu einer resistenten Trennschicht bei getesteten Tempe-

raturen bis 140 °C und Wassergehalten bis 0,2 kg/kg im Feedstrom (vgl. Abb. 5.21).

Die Quellung hat aber nicht unbedingt nachteilige Konsequenzen auf den Trennprozess. Sie ermöglicht erst die hohen Permeatstromdichten. Deshalb wird in industriellen Prozessen das Temperaturmaximum des Membranwerkstoffs unter Sattedampfbedingungen angestrebt. Auch wenn die Reinheit des Permeats leicht nachlässt, kann dies eine Reduzierung der Membranfläche bzw. Modulgröße und damit die Erhöhung der Produktivität ermöglichen. Zumal die Möglichkeit besteht, den Permeatstrom in die Rektifikation eines Hybridprozesses zurückzuleiten (vgl. Abschn. 2.1.3).

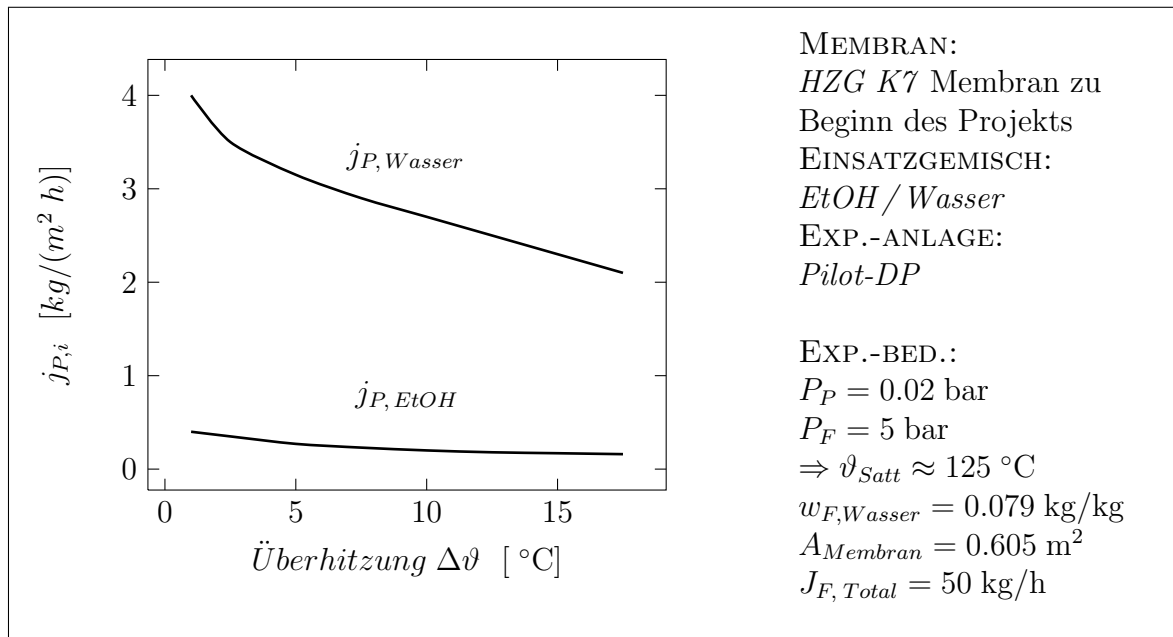


Abbildung 5.2: Einfluss einer Überhitzung auf die Dampfpermeation [7]

Der Effekt ist stark beeinflusst vom Sättigungszustand des Feeddampfs. Abbildung 5.2 zeigt die Auswirkung von überhitztem Retentat aus Vorversuchen zu diesem Projekt [7]. Daran wird die Beeinträchtigung des Permeatstroms durch Überhitzung des Dampfs im Retentat ersichtlich. Trotz Erhöhung der Temperatur verringert sich die Permeatstromdichte. Die Selektivität verbessert sich unwesentlich. Eine weitere negative Auswirkung der Überhitzung kann auch die Beschädigung der Membrantasche sein (vgl. Abb. 5.3).

Allerdings tritt die Trennschichtquellung sowohl in Technikum- als auch in Pilotexperimenten in gleichem Maße auf. Insofern kann dieser Aspekt bei der Diskussion zur Beeinträchtigung des Wirkungsgrads eines Taschenmoduls nicht gelten.

Die Überhitzung konnte nur bei geringen Feedwasseranteilen durchgeführt werden, da der geringe Permeatwasserfluss nicht zum Anliegen an einen metastabilen Sattedampf-



Abbildung 5.3: Beschädigung am Schweißrand durch Überhitzung

Zustand führte (vgl. Abschn. 5.1.4 und Abb. 5.8). Bei höheren Wassergehalten bräuchte es die Unterstützung eines Heizmantels und selbst mit dieser Zusatzheizung ist der überhitzte Zustand nur schwer zu erreichen. Bei der industriellen Anwendung stellt sich also die Einhaltung des formal wünschenswerten Sattedampfzustands nicht als Problem dar. Der Prozess stellt sich vielmehr selbständig auf die Sattedampfbedingung ein. Zu dieser Thematik sei auf die Erklärungen in Abschnitt 5.1.4 verwiesen.

5.1.2 Setzverhalten der Kompositstruktur und des Taschenaufbaus

Aus den Entwicklungsschritten zur Anpassung der Membran wurde deutlich, dass nach kurzer Einfahrzeit Hysterese-Effekte im Permeatfluss auftraten. Nach Abreicherungsversuchen wurden Kontrollmessungen mit erhöhtem Wasseranteil durchgeführt, um diese mit den Anfangsmesswerten zu vergleichen. Die Kombination von erhöhter Temperatur und erhöhtem Retentat-Sattedampfdruck führte zu einer Trägerschichtkompaktierung (vgl. Abschn. 4.1.2). Die PAN-Struktur wurde dabei zusammengepresst. Während die Trennschichtquellung durch erhöhten Wasseranteil, gemeinsam mit erhöhter Temperatur bis zur Belastungsgrenztemperatur, nicht unbedingt nachteilige Konsequenzen hat, war die Stützsichtkompaktierung ein Effekt, den es zu minimieren galt. Das ungleichmäßige Setzverhalten verursachte Spannungen in der Trennschicht und erschwerte den Permeattransport durch die Trägerschicht, wie Abbildung 5.4 zeigt [1]. Durch die Modifizierung der Kavernenstruktur zu einer reinen Schwammstruktur konnte der Effekt verringert und

reversibel gestaltet werden. Außerdem minimierten sich die Materialspannungen.

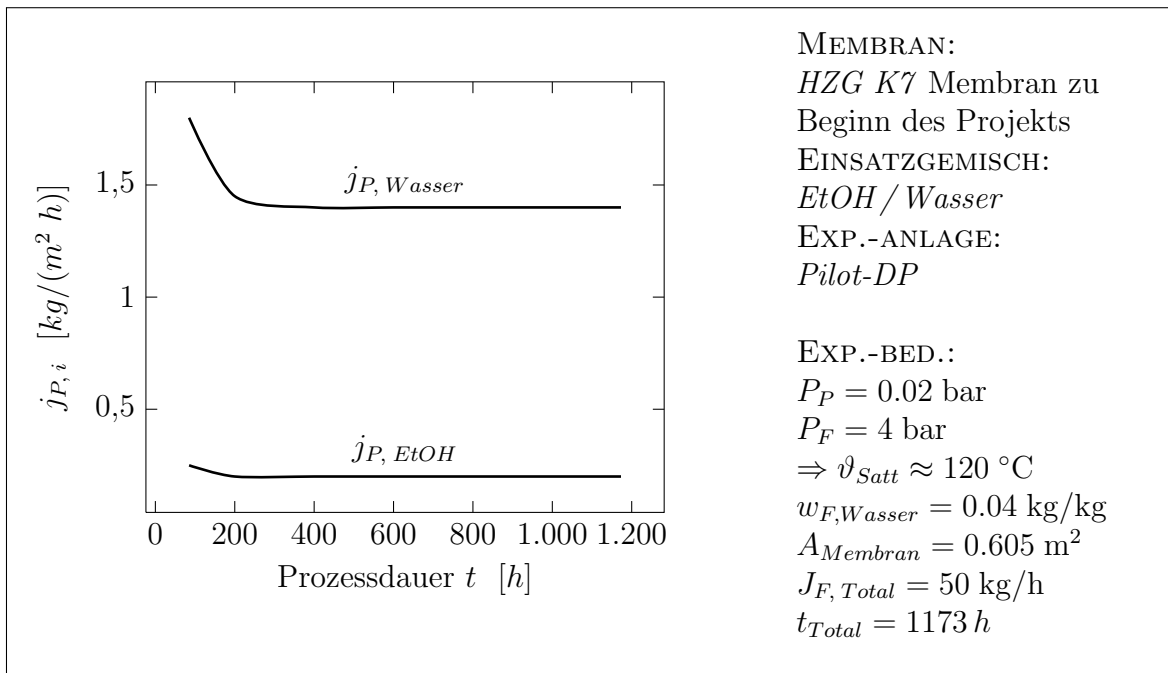


Abbildung 5.4: Flussminderung durch Verformung der Ausgangsmembran [7]

Die Pilotexperimente lassen nun erkennen, dass sich die gesamte Membranstruktur an die Fäden des Permeatspacers legt (vgl. Abb. 5.5). Allgemein verdichtet sich die verbesserte Trägerschicht nicht mehr signifikant, aber sie wird weiterhin erweicht und zusammen mit dem Vlies vom Unterdruck bei hohen Temperaturen bleibend verformt. Dies verursacht nun eine ansteigende Verschattung von Porenvolumen des Stützvlies, erkennbar durch sich abzeichnendes Permeatspacergewebe auf der Membranoberfläche. Verschattung meint dabei die Abdeckung aktiver Membranfläche durch weniger permeables Material. Die Temperatur im Prozess liegt über der Glassübergangstemperatur des PPS-Vlies (vgl. Abschn. 2.1.1). PPS besitzt zwar eine hohe thermische Zerfallsresistenz, aber eine relativ niedrige Glassübergangstemperatur. Die gummiartige Konsistenz führt zusammen mit der Druckdifferenz zu einer erheblichen Verformung, die im Gegensatz zur unwesentlichen Kompaktierung der überarbeiteten Trägerschicht nicht reversibel ist.

Die Permeatstromminderung findet innerhalb der ersten 300 Betriebsstunden statt, danach bleiben die Permeatstromdichten konstant (vgl. Abb. 5.4) [7]. Dieser Umstand muss bei Auslegungsberechnungen für die industrielle Anwendung berücksichtigt werden.

Die Beobachtungen zum Setzverhalten geben einen Hinweis auf den Prozessparameter, der den Wirkungsgrad direkt beeinflusst (vgl. Abschn. 5.1.3) [28]. Denn der erhöhte

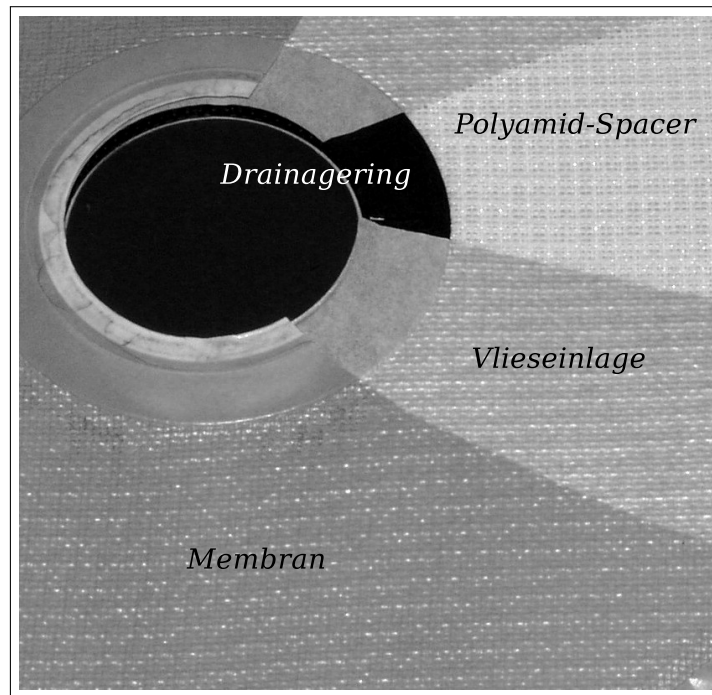


Abbildung 5.5: Bleibende Verformung einer Membrantasche durch Permeatspacer bei Unterdruck

strukturelle Widerstand durch Anlegen an die Spacerstrukturen erzeugt einen Permeatdruckverlust in der Tasche, der in den Technikumexperimenten nicht erzeugt wurde. Die Sinterplatte der Technikumanlage (vgl. Abschn. 3.3) verfügt über eine wesentlich feinere, unveränderbare Porenstruktur, die durch das Setzverhalten der Gesamtstruktur nicht in dem hier geschilderten Maße blockiert werden kann. Außerdem führt der Permeat-Orthogonalstrom mit der ideal konstruierten Membrantestzelle zu einer freien, unbehinderten Drainage des Permeats.

5.1.3 Druckverlust

Druckverluste treten im Retentatbereich und im Permeatbereich jedes Membranmoduls auf. Ihre Auswirkungen sind unterschiedlich zu bewerten.

Permeatdruckverlust

Abbildung 5.1 zeigt die Performanceeinbußen des industriellen Taschenmoduls im Pilotversuch, verglichen mit den Technikumexperimenten für die optimierte Membran. Abbildung 5.6 zeigt ein vergleichbares Verhalten mit der Membran zu Beginn des Projekts

bei einem geringerem Feedwasseranteil und auf zwei verschiedenen Retentatdruckniveaus. Die Kurven der beiden Diagramme für die Pilotanlage bei 4 bar gehen ineinander über als bestünde keine Verbesserung zwischen den Membrangenerationen. Trotz der erheblich

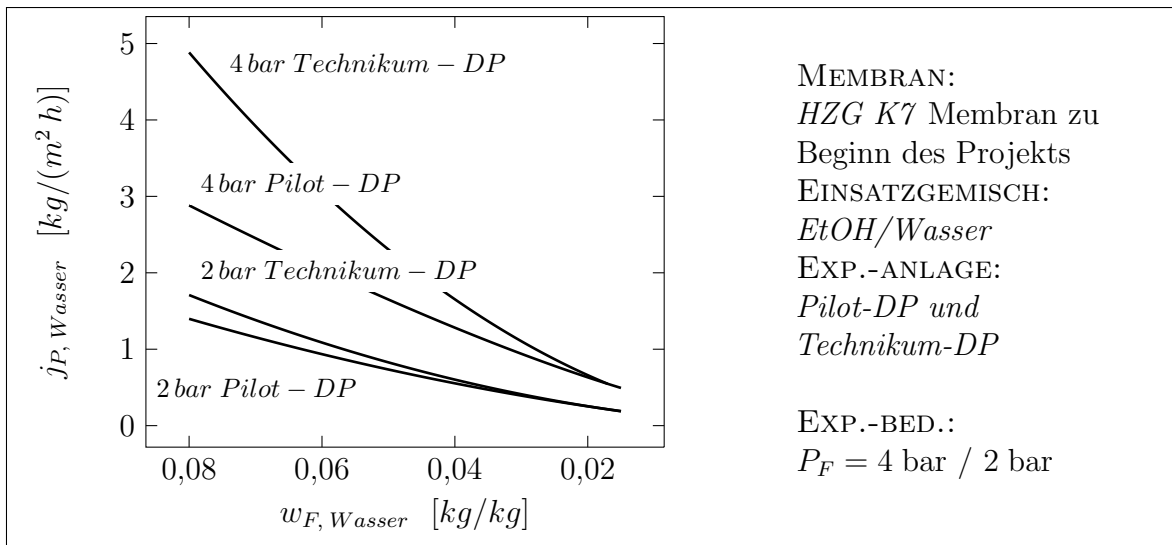


Abbildung 5.6: Membran zu Beginn des Projekts in versch. Experimentalanlagen und bei variierenden Retentatdrücken

verbesserten Leistung der überarbeiteten Membran (vgl. Kap. 4), kann der Pilotversuch bei einem Abgleich der Diagramme keine Verbesserung zeigen. Der stark beeinträchtigte Abfluss des Permeatdampfes in der Kompositstützstruktur und dem gesamten Tascheninnenbereich muss zu einem großen Druckverlust führen, der die Verbesserungen nicht zum Tragen kommen lässt [1]. Abbildung 5.6 zeigt, dass die Unterschiede im Permeatstrom bei verringerter Triebkraft kleiner werden. Die Membran wird weniger durchlässig bei verringerter Siedetemperatur (bzw. Druck) und der Abtransport des reduzierten Permeats geschieht schneller durch den Permeatbereich. Eine erhöhte Permeatmenge in der Tasche kann also nur ungenügend abgeführt werden und hat damit Druckverlust bzw. Permeatstromminderung zur Folge. Abbildung 4.17 und Abbildung 4.18 zeigen, dass Permeatdruckverluste erst über 100 mbar zu einer Permeatflussverringerung führen können, denn bei der Reduzierung des Permeatdrucks unterhalb 100 mbar auf 20 mbar werden im Experiment ungefähr die gleichen Permeatmengen gemessen.

Die PAN-Stützschiicht kann als ausreichend optimiert gelten und muss zudem dieselben Effekte in Technikum- und Pilotversuchen aufweisen. Der vorangehende Abschnitt 5.1.2 erklärt u.a. den Permeatdruckverlust mithilfe der Verschattung von freiem Porenvolumen des Vlieses. Generell wird das gesamte freie Volumen um die Permeatspacer

im Tascheninnenbereich wegen des Vakuums stark verringert. Außerdem konzentriert sich das radial strömende und zunehmende Permeat auf dem Weg zum Zentrum der runden Tasche. Die Drainageringe, welche für die Gaspermeation optimiert sind, behindern nun den Permeatdurchsatz in das zentrale Permeatsammelrohr durch zu geringe Durchtrittsquerschnitte.

Die Quintessenz dieser Hypothesen ist daraufhin, dass eine Moduloptimierung über die Konfektionierung der Taschen geschehen muss. Dies bedeutet eine Verbesserung der Spacerstrukturen mit einer Überarbeitung des Drainagerings (vgl. Abschn. 5.2). Die Annahmen werden in Abschnitt 5.4 durch Experimente validiert.

Retentatdruckverlust

Der gemessene Feeddruck am Moduleingang ist in der Regel die zentrale Designgröße für die Steuerung des Prozesses. Der Druck kann relativ einfach durch ein Druckhalteventil am Modulausgang reguliert werden.

Durch retentatseitigen Druckverlust entsteht theoretisch, bei isothermem Verhalten des Prozesses zusätzlich zu einer Überhitzung durch Abreicherung, eine Überhitzung durch Druckabfall und damit zusammenhängende Einbußen des Permeatstroms (vgl. Abschn. 5.1.1). Abbildung 5.9 veranschaulicht die Abreicherung in den überhitzten Dampfbereich für eine *adiabate Membran*, d.h. bei isothermer und isobarer Feed/Retentat-Prozessführung für EtOH/Wasser. Dieser Effekt würde mit sinkendem Druck verstärkt werden.

Bei den Versuchen mit dem Taschenmodul konnten jedoch keine signifikanten Retentat-Druckverluste bestätigt werden. Der Retentatdruck im Modul scheint vielmehr zusammen mit den örtlich unterschiedlichen Gemischanteilen Sattdampf zu bilden und ein Temperaturprofil entlang des VLE vorzugeben (vgl. Abschn. 5.1.4).

Dadurch kann ein Druckverlust allerdings auch durch Flüssigkeitsreservoir im Retentatkanal entstehen. Bei waagerechter Aufstellung des Taschenmoduls sammelt sich teilkondensiertes Retentat im unteren Bereich der Kompartimente. Es blockiert den Retentatdampf und erzeugt dadurch den Druckverlust. In ersten Überlegungen zu dem Problem wurde ein waagerecht aufgestelltes Modul mit Kondensatablauf und Kondensatableiter konstruiert (vgl. Abb. 5.7). Dieser Ansatz wurde wieder verworfen (vgl. Abschn. 5.1.4). Der folgende Abschnitt beschreibt u.a. eine einfache Lösung des Problems.

5.1.4 Teilkondensation des Retentats

Sowohl in Technikum- als auch in Pilotexperimenten wurde beobachtet, dass der Retentatstrom das Modul exakt im Sattdampfzustand verlässt. Die Temperatur des abgeführten Retentats entsprach der Sattdampf Temperatur bei dem vorgegebenem Druck und der vorgegebenen Zusammensetzung des Retentats. Der Sattdampf führte außerdem Kondensat mit sich. Vergleichbare Beobachtungen wurden auch an anorganischen Zeolith-Rohrmembranen bei Experimenten zum Bau einer industriellen Entwässerungsanlage gemacht (vgl. Abschn. 6.4).

Ableitung des Kondensats

Zu Beginn des Projekts ist davon ausgegangen worden, dass die Kondensation durch Wärmeverlust über Wandungen des Moduls entsteht. Deshalb wurde großer Wert auf die Dämmung des Modulumantels gelegt. Auch wurde der Versuch einer isothermen Prozessführung bei Überhitzung des Feeddampfes bis $\Delta 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt. Vor diesem Projekt ist ebenfalls ein spezielles Heizmantelmodul entwickelt worden, mit dem von außen Wärme über den Rohrmantel zugegeben werden konnte. Keine dieser Maßnahmen führte zum gewünschtem einphasigem Dampf am Ausgang des Taschenmoduls. Diese Beobachtung gilt auch für die Dampfpermeation im Technikummaßstab. Bei der Temprierung der Membrantestzelle in einem Heizschrank, leicht über der Sattdampf Temperatur, entstand ebenfalls Sattdampf und Kondensat am Retentatausgang.

Die isotherme Dampfpermeation scheint durch den Joule-Thomson-Effekt verhindert zu werden (vgl. Abschn. 2.1.2 und Abschn. 6.2). Eine Erläuterung folgt in den Abschnitten dieses Kapitels.

Das Kondensat konnte zu erheblichen Problemen in den unteren Bereichen des Taschenmoduls bei waagerechter Lagerung führen, u.a. zu einer Blockade des Retentatkanals durch ein Flüssigkeitsreservoir und damit zu einem Druckverlust. Für das Taschenmodul sind verschiedene Alternativen für die Kondensatabfuhr im Dampfpermeationsbetrieb diskutiert worden. Die Konstruktion eines Moduls mit Kondensatabfuhr am Mantelrohr für jedes Kompartiment erschien vielversprechend (vgl. Abb. 5.7).

Nach einigen Versuchen wurde dieser Ansatz aber wieder verworfen, denn die Ableitung des Kondensats aus den ersten Kompartimenten hat einen stark mit Wasser angereicherten Strom zur Folge, der in den Feedstrom zurückgeführt und dabei zuvor verdampft werden müßte. Das Kondensat aus späteren Kompartimenten ist soweit abgereichert, dass eine Rückführung in den Feed ineffizient wäre, aber durch einen Bypass in das aufgereinigte

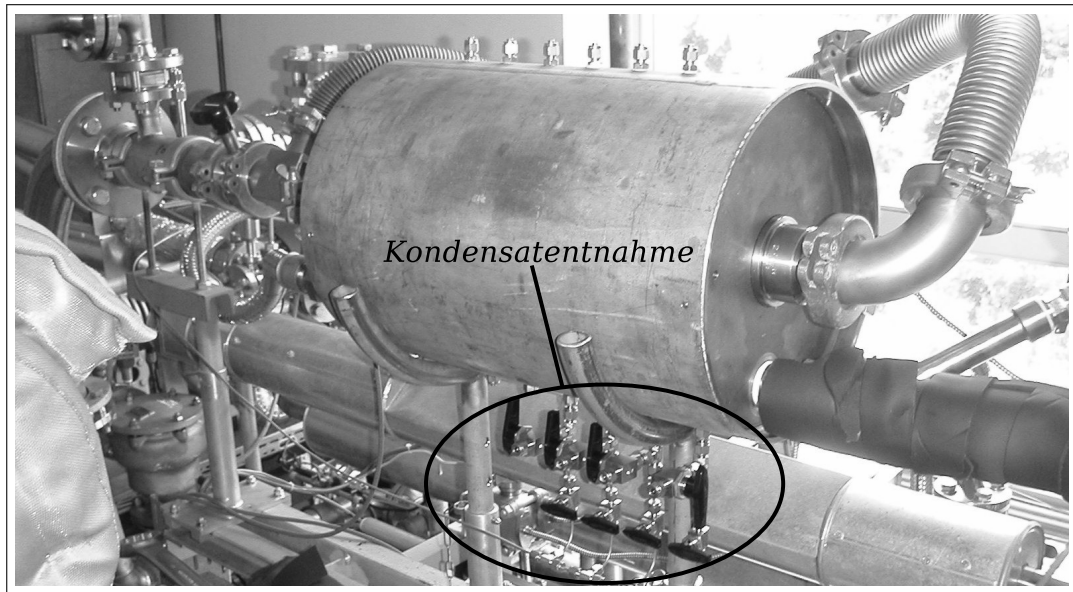


Abbildung 5.7: Waagrecht aufgestelltes Taschenmodul mit Kondensatentnahme

Retentat würde der Produktstrom verunreinigt werden. Die Kondensatentnahme müsste außerdem kontinuierlich geschehen, da permanent Kondensat nachfließt. Darüberhinaus würde die Modul-Peripherie durch Kondensatableiter wesentlich wartungsanfälliger. Am sinnvollsten wäre eine Alternative, bei der die Flüssigkeit im Modul belassen und weiter mit dem Dampf abgereichert wird.

Durch die senkrechte Aufstellung des Moduls mit dem Retentatausgang nach unten kann der beschriebene Konstruktionsnachteil des Taschenmoduls behoben werden. Kondensat wird dadurch mit dem Dampf abgereichert und als zweiphasige Strömung aus dem Modul getrieben.

Generell sollte beim Bau einer Dampfpermeationsanlage darauf geachtet werden, dass stetiges Gefälle vom Zulauf des Moduls bis zu den Kondensatsammelbehältern von Permeat und Retentat vorliegt, speziell auch im Permeatkondensator. Das Membranmodul sollte an der höchsten Stelle des Prozesses eingebaut sein.

Bisher konnten keine Probleme an den Taschenoberflächen durch die kinetische Energie mitgerissener Tropfen, also Tropfenerosion, erkannt werden. Dies mag auch daran liegen, dass neu integrierte Retentatspacer große Tropfen, oder zumindest deren hohe Geschwindigkeiten, verhindern (vgl. Abschn. 5.3). Außerdem schützt die neu aufgebrachte Abrasionsschutzschicht die sensible Trennschicht der Membran.

Temperaturprofil

Laut allgemeiner Auffassung ist die Dampfpermeation ein isothermer Prozess. Abbildung 5.9 zeigt den theoretisch isothermen Verlauf über der Retentatzusammensetzung bei der Entwässerung durch Überströmung einer Membranfläche. Im Retentatstrom soll ein konstanter Zustand entstehen, der durch die Einlauftemperatur des Feed (abzgl. Temperaturerniedrigung durch Wärmetransport über die Modulwandung) und dessen Druck bestimmt wird. Die Gemischzusammensetzung ändert sich dabei kontinuierlich mit zunehmender Reinheit der zurückgehaltenen Komponenten. Dieser isotherme Prozess würde für die Ethanolentwässerung einen anfänglich steigenden, zum Ende der Entwässerung, leicht sinkenden Überhitzungsgrad im Verlauf der Abreicherung bedeuten (vgl. Abb. 5.9). Stattdessen zeigen die Beobachtungen dieser Arbeit, dass der leicht überhitzte Feedzustand schnell und selbständig zu Sattdampf mit Kondensat, in einen metastabilen Zustand des Prozesses überführt wird (vgl. Abb. 5.8). Das Fluid stellt sich nach kurzer Einlaufstrecke bei jeder Zusammensetzung in das Phasengleichgewicht an der Taulinie ein.

Metastabil soll dabei einen Zustand bezeichnen, der durch geringe Sensitivität des Prozesses gegenüber leicht variierten Designparametern geprägt ist, besonders der Feedtemperatur. Es benötigt einen erhöhten energetischen und regelungstechnischen Aufwand, sich von diesem Betriebspunkt wegzubewegen. Dieser Betriebspunkt stellt sich durch Erzwingung des Sattdampfzustands (vgl. Abb. 5.8 und 5.9) bei gleichzeitig puffernder Eigenschaft des VLE ein. Letzteres bedeutet eine Änderung des Energiezustands durch Variation der Kondensatmenge bei konstantem Druck und konstanter Temperatur.

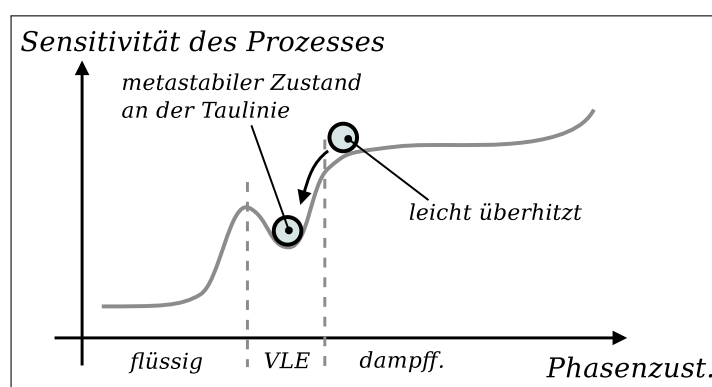


Abbildung 5.8: Metastabiler Zustand an der Taulinie

Aus den folgenden Beobachtungen an der Anlage lässt sich eine Erklärung herleiten:

- Die Überhitzung war möglich wenn der Feedstrom relativ wenig Wasser enthielt.
- Bei Abschaltung des Vakuums auf der Permeatseite, stieg die Temperatur im Membranmodul sprunghaft an.

Energie muss also durch das Permeat abgezogen werden. Je mehr Permeat, gerade im Einlaufbereich oder dem ersten Kompartiment, desto stärker schien die Temperaturabsenkung, sodass die Temperatur nach kurzer Einlaufstrecke auf den metastabilen Zustand des Phasengleichgewichts aufsetzt (vgl. Abb. 5.9). Die Beobachtungen an dieser Stelle gelten zunächst für Ethanol/Wasser, konnten aber für die anderen Zusammensetzungen ebenfalls durch Berechnungen bestätigt werden (vgl. Abschn. 6.4).

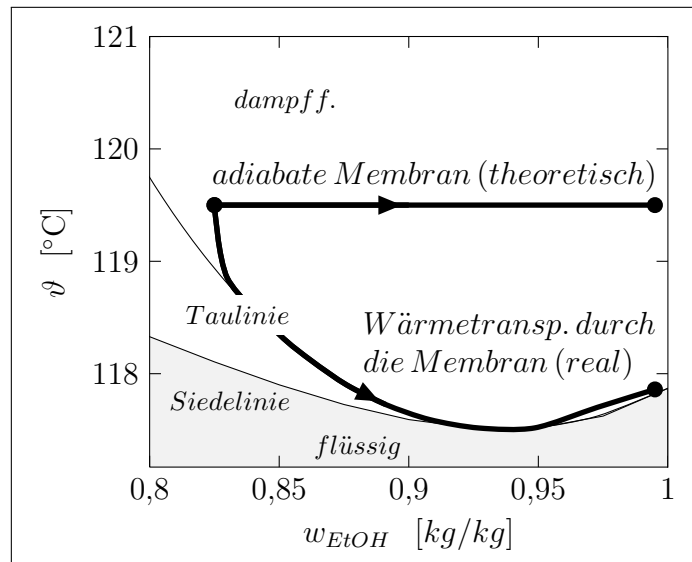
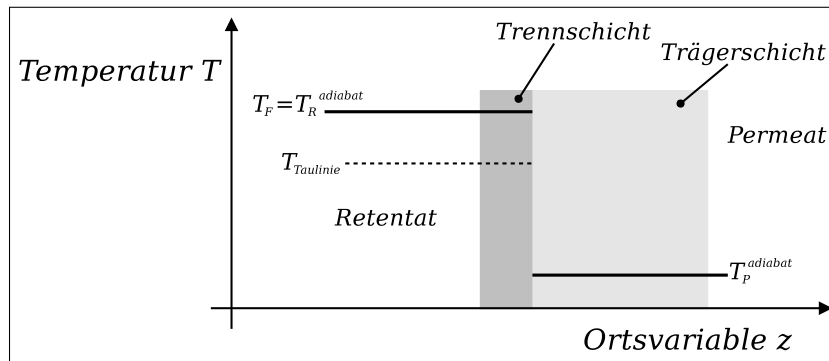


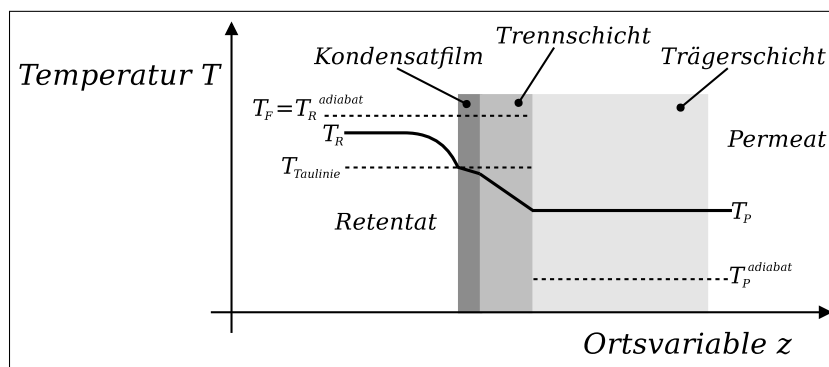
Abbildung 5.9: Temperaturverlauf an der retentatseitigen Membranoberfläche, entlang eines Membranmoduls für EtOH/Wasser bei 4 bar

Die Beobachtungen entsprechen, abgesehen von einer Verdampfung (Abkühleffekt der Pervaporation), im Wesentlichen den Auswirkungen des Joule-Thomson-Effekts. Durch die adiabatische Entspannung kühlt sich der Permeatdampf ab. Energie für die Expansion des Permeats nach der Desorption wird dann durch den Temperaturgradienten mittels Wärmetransport aus dem Retentat über die dünne Membran nachgeführt. Erreicht das Retentat die Taulinie, wird genügend Energie durch geringfügige Kondensation zur Verfügung gestellt, sodass die Temperatur hier verharret. Es muss davon ausgegangen werden, dass sich nach kurzer Einlaufstrecke durch Oberflächenkondensation ein Film

auf der Membran im Retentatbereich bildet (vgl. Abb. 5.10). Mikroskopisch betrachtet besitzt die Dampfpermeation damit einen Phasenwechsel mehr als die Pervaporation.



(a) Theoretisch annähernd adiabate Membran mit isothermer Feed/Retentat-Führung bei Berücksichtigung der Energiebilanz



(b) Realer Temperatursausgleich durch Wärmetransport und Kondensatfilm bei Berücksichtigung der Energiebilanz

Abbildung 5.10: Temperaturprofil am Querschnitt einer Membran (ohne Stützvlies)

Eine mathematische Bestärkung dieser Theorie kann durch eine Energiebilanz geführt werden, die mit der Stoffbilanz gekoppelt ist (vgl. Kap. 6). Die Auswirkungen des Effekts kommen wahrscheinlich erst durch hohe Permeatstromdichten zum Tragen. Präzise Messungen und detaillierte Berechnungen unter Berücksichtigung des Wärmeübergangs konnten allerdings für einen Beweis und eine diskrete Quantifizierung im Rahmen dieses Projekts nicht erarbeitet werden.

Als Folge kann der Prozess nicht durch eine Wärmedämmung vor Kondensation geschützt werden. Eine erhöhte Überhitzung ist ebenfalls nicht sinnvoll. Sie führt zu einem Ungleichgewicht der Zweiphasenströmung und kann am Feedeingang die ersten Membranen zerstören. Deshalb ist zu empfehlen, eine etwaige Herstellerforderung zur Überhitzung immer über die Feedeingangstemperatur zu regeln, niemals über die Re-

tentatausgangstemperatur (wobei die Sinnhaftigkeit der Forderung hinterfragt werden kann).

5.1.5 Konzentrationspolarisation

Konzentrationsunterschiede in den Regimen der Dampfströmungen um die Membran treten zwangsläufig bei einem Prozess der Abreicherung auf. Die Effekte einer Konzentrationspolarisation, wenn signifikant vorhanden, sind durch die Messungen mit der jeweiligen Geometrie in den ermittelten Permeanzen enthalten. Ihre Auswirkungen bzgl. der Wirkungsgradeinbußen des Taschenmoduls im Vergleich zu den Technikumexperimenten sollen hier kurz qualitativ diskutiert werden.

Retentatseitige Konzentrationspolarisation

Ein Stofftransport in der konvektiven, retentatseitigen Laminar-Querströmung kann nur durch Diffusion zur Membran geschehen. Das bedeutet auch, dass ein Konzentrationsgradient bzw. eine Konzentrationspolarisation am Profil der Strömung vorhanden sein muss. Die Effekte ergeben sich bei einer laminaren Grenzschichtausbildung mit negativem Quellterm (Permeat) und einer Filmkondensation durch Wärmeverlust äquivalent zu den bekannten Gesetzen des Stofftransport in Strömungen. Die Grenzschichtdicke ist u.a. abhängig von der Überströmungsgeschwindigkeit, dem diffusivem Stofftransport und dem Wärmeverlust. Dies gilt für Technikum- und Pilotexperimente gleichermaßen. In Untersuchungen vor dieser Arbeit konnte die ideale Überströmungsgeschwindigkeit von ca. 3 m/s ermittelt werden [7] [37].

Durch die Verwendung von Retentatpacern in der modifizierten Bestückung des Taschenmoduls kann durch erhöhte Turbulenz eine Reduzierung der kritischen Geschwindigkeit angenommen werden [37]. Durch die zweiphasige Strömung mit Kondensattropfen, die sich aus dem Film lösen, wird dieser Effekt weiterhin verstärkt. Darüberhinaus entsteht durch Anlegen der Membran an das Permeatpacergewebe eine unebene Oberfläche mit dem Effekt einer weiteren Reduzierung der kritischen Geschwindigkeit.

Daraus folgt, dass die retentatseitige Konzentrationspolarisation am Profil der Strömung bei Technikumversuchen mit vergleichbaren Überströmungsgeschwindigkeiten einen grösseren Einfluss haben muss. Deshalb kann sie nicht für den Wirkungsgradverlust verantwortlich sein. Darüberhinaus ist hierbei kein weiteres Optimierungspotential zu erkennen [20]. In Versuchen lässt sich die kritische Überströmungsgeschwindigkeit leicht ermitteln, bei der keine weitere Veränderung des Permeatstroms eintritt. Das Taschenmodul hat da-

bei den Vorteil durch Reduzierung der Taschen in den seriellen Kompartimenten, die Überströmungsgeschwindigkeit des abnehmenden Retentatstroms konstant zu halten.

Permeatseitige Konzentrationspolarisation

Permeatseitig liegen im Allgemeinen axiale Polarisations- bzw. Ausgleichseffekte vor (parallel zur Membranfläche). Die Strömungsbedingungen im Sammelrohr spielen bei den Betrachtungen an dieser Stelle keine Rolle.

Eine Axialdispersion kann zu einem Ausgleich der Permeatanteile einzelner Bilanzdiskrete im Permeatvolumen führen. Besonders bei Totbereichen der Strömung und bei geringen Permeatgeschwindigkeiten, ist dies der Fall [37]. Bei der Taschengeometrie mit relativ kleinem Verhältnis von Permeatvolumen zu Membranfläche und hohen Permeatgeschwindigkeiten im angestrebtem Vakuum, ist dies allerdings, qualitativ abgeschätzt, vernachlässigbar und nur lokal anzunehmen für die Randbereiche der Taschen.

Außerdem setzt die Dispersion Gradienten in der Zusammensetzung des Fluidstroms voraus, die hier nicht gegeben sind. Eine Erläuterung dazu folgt im nächsten Absatz.

Ein weiterer Effekt ist die Beeinflussung des Permeats im Gegenstrom durch höhere Lösungsmittelanteile aus retentatseitig stromabwärts gelegenen Membranabschnitten (vgl. Abb. 5.11). Dies bedeutet eine axiale Verminderung der Triebkraft durch Konvektion im Gegenstrom. Dieser Effekt erscheint bei den Membrantaschen theoretisch relevant und stellt einen Unterschied in der Realisierung der Technikum- und Pilotexperimente dar. In den Technikumexperimenten wird ein freier Abfluss des Permeats erzeugt, ohne dass sich das Permeat der jeweiligen Bilanzdiskrete gegenseitig beeinflussen kann.

Eine signifikante Veränderung der Permeatzusammensetzung beginnt allerdings erst $> 0,97 \text{ kg/kg EtOH}$ im Retentat (vgl. Abb. 4.16). Also findet die Entwässerung über einen großen Bereich mit gleichbleibender Permeatzusammensetzung statt und damit ist eine Beeinflussung der Membranabschnitte bzw. Bilanzdiskrete in diesem Bereich der Permeatzusammensetzung auszuschliessen. Außerdem kommt für eine Gegenstromführung an den Membrantaschen nur ein geringer Bereich der Tasche in Frage (vgl. Abb. 5.11). Darüberhinaus sinkt bei fortgeschrittener Entwässerung die Gesamtpermeatstromdichte, sodass wiederum ein axialer Gradient über die seriellen Kompartimente gestreckt wird. Die grossen Unterschiede zwischen Technikum- und Pilotexperimenten liegen aber besonders bei hohen Permeatströmen mit konstanten Permeatzusammensetzungen (vgl.

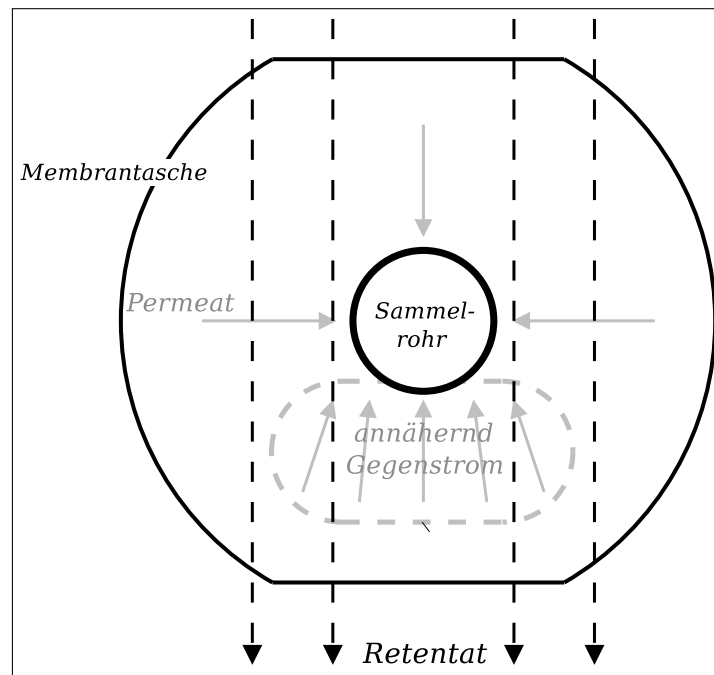


Abbildung 5.11: Gegenstrombereich einer Membrantasche

Abschn. 5.1.3). Für die Ursachensuche der Wirkungsgradeinbußen lässt sich dieser permeatseitige Effekt also ebenfalls nicht heranziehen.

5.2 Konfektionierung der Membrantasche

Nachdem der Permeatdruckverlust als Auslöser des verringerten Wirkungsgrads identifiziert wurde und die Membranstruktur selbst als optimiert gilt, bleibt als weitere Option den Taschenaufbau fluiddynamisch anzupassen. Außerdem sind Schritte zur Verstärkung der Randverschweißung und Entlastung der unmittelbar benachbarten Materialzone nötig. Pilotversuche zeigten, dass Beschädigungen meist am Übergang der Verschweißung zur aktiven Membranfläche auftraten (vgl. Abb. 5.3).

Die Membrantaschen müssen über eine gewisse Steifheit verfügen, um ein Abknicken und Berühren der Nachbartasche oder ein Schwingen im Betrieb zu verhindern. Die Permeatgewebespace zur Abfuhr des Permeats in den Taschen waren nicht in der Lage diese Bewegungen zu unterbinden. Deshalb integrierte man vor dieser Arbeit Edelstahlblechscheiben in die Taschenmitte zwischen den Spacern (vgl. Abb. 5.12 und 5.13(a)). Die Membran verändert ihre Größe unter Betriebsbedingungen durch chemische bzw. thermische Einflüsse auf das Material und durch die Kompaktierung im Vakuum. Auf Dauer erwies sich das starre Metall deshalb als Auslöser für Risse an den stark unter Spannung stehenden Schweißnähten. Ähnliche Probleme ergaben sich bei Experimenten zu Beginn des Projekts mit starren Edelstahlgeweben, die als erste Optimierungsvariante, ganz ohne Permeatspacer, den Innenbereich der Tasche bildeten.

Untersuchungen führten zur Entwicklung der Abrasionsschutzschicht aus Silikon in Kombination mit Retentatspacern. Dadurch war es möglich flexible Materialien ohne Metallblechscheibe in der Tasche zu verwenden. Sie passten sich offensichtlich besser an die vakuumbeaufschlagte Tasche an (vgl. Abb. 5.12).

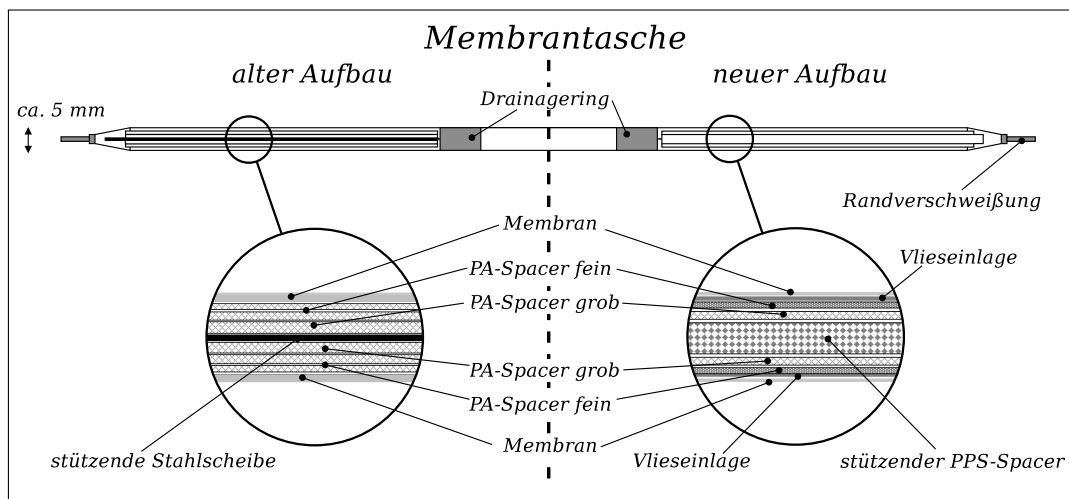


Abbildung 5.12: Querschnitt einer Membrantasche mit alter und neuer Konfektionierung

Unter Berücksichtigung der Erkenntnisse zur Verdichtung des Taschenpermeatraums wurde die Taschenkonfektionierung angepasst. Der neue Aufbau stellt sicher, dass die Tasche weniger kollabiert und genügend freies Porenvolumen beim Übergang vom Vlies zum Permeatspacer lässt.

Halt gibt eine zentrale, verstärkte Lage PPS-Spacermaterial. Beidseitig werden jeweils zwei in der Struktur feiner werdende Polyamid-Spacerlagen eingelegt. Die Permeatspacer brauchen nicht extrudiert sein. Im Tascheninneren können sich keine Fäden aus gewobenen Strukturen lösen. Polyamid kann im Permeatspacer-Aufbau verwendet werden, da die Bedingungen im Unterdruckbereich nicht zu einer aggressiven Hydrolyse führen. Teilkristalline Thermoplaste lassen sich oberhalb ihrer Glasübergangstemperatur nutzen, ohne dass die Konsistenz zu Verformungen führt. Die verwendeten Polyamidtypen sind teilkristallin und besitzen eine relativ hohe Schmelztemperatur von ca. 220 °C bis 260 °C. Zwischen den Spacern und der Kompositmembran wird jeweils noch eine Lage unbehandeltes Vlies gelegt (vgl. Abb. 5.13).

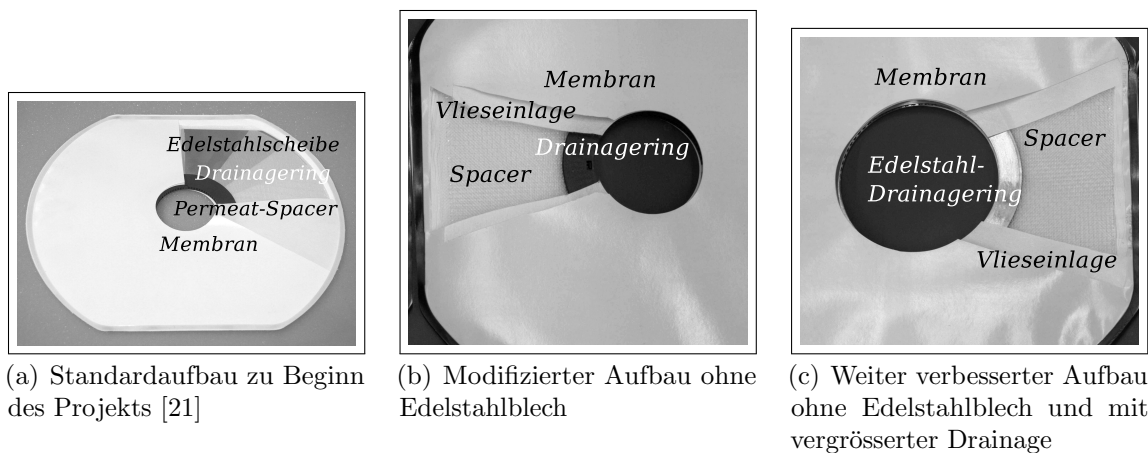


Abbildung 5.13: Generationen der Taschenkonfektionierung

Als weitere Maßnahme wurde der Drainagering-Durchmesser vergrößert und seine Durchtrittsfläche optimiert. Dies stellt allerdings keine industrietaugliche Modifizierung dar, sondern soll helfen die Sensitivität des Wirkungsgrads zu untersuchen. Denn die Aufweitung von ca. 51 mm auf ca. 95 mm führt wieder zu Permeatverlusten durch die Flächenreduzierung der Membran.

Abbildung 5.18 zeigt die Auswirkungen durch einen Vergleich zwischen den Drainage-typen (vgl. Abb. 5.13(b) und 5.13(c)) und den Technikum-Experimenten. Mit der neu entwickelten Spacerkonfiguration (vgl. Abb. 5.12) in Kombination mit den verkürzten Permeatwegen (vgl. Abb. 5.13(c)), lässt sich eine erhöhte Permeatleistung realisieren.

Die Schweißparameter des neuen Taschenaufbaus sind in Experimenten ermittelt worden und ergeben ein sehr gutes Schweißbild des Randes. Gefördert wird die stabile Randnaht durch zusätzliches Schweißgut in Form der beidseitigen Lage PPS-Vlies. Im Vergleich mit früheren Erfahrungen lassen sich die Taschen besser verarbeiten.

5.3 Bestückung des Membrantaschenmoduls

Aufgrund seiner Konstruktionsmerkmale eignet sich das Taschenmodul gut für den Einsatz in der Dampfpermeation. Es zeichnet sich durch kurze Permeatwege und einer einstellbaren Überströmungsgeschwindigkeit der Retentatseite aus. Dafür werden die Taschen zu Kompartimenten mit unterschiedlicher Taschenanzahl zusammengefasst. Bei den, im Rahmen des Projekts, verwendeten Modulen wurde auf den Bestand zurückgegriffen und kein neues Modul gefertigt. Die Druckbeständigkeit dieser Module war nach notwendigen Normen durch Zertifikate und die entsprechenden Druckbehälterabnahmen gegeben.

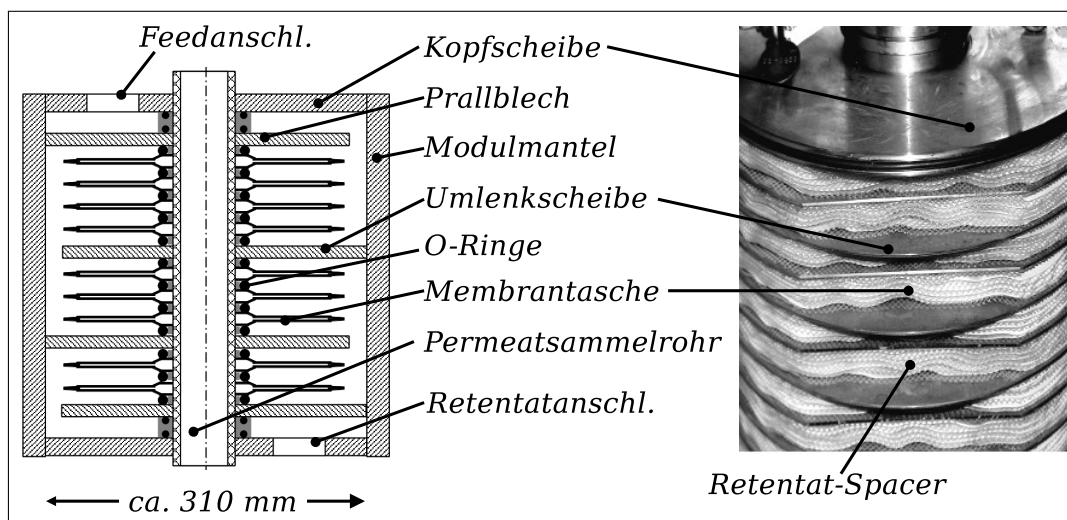


Abbildung 5.14: Bestückung des Moduls mit Retentatspacern

In Abschnitt 5.2 und Kapitel 4 wurde gezeigt, welche Schritte unternommen worden sind, um die Taschen und das Membranmaterial zu verbessern. Die Schritte zielten u.a. darauf ab, bei der industriellen Dampfpermeation die Verwendung von Retentatspacern zu berücksichtigen und die Sensitivität des Druckverlustes auf den Drainagedurchmesser zu überprüfen. Die erwarteten Vorteile dabei waren:

- geringere Materialspannung in der Membrantasche

- geringere Herstellungskosten
- geringerer Permeatdruckverlust
- geringere Konzentrationspolarisation durch erhöhte Retentatturbulenzen

Die Retentatspacer müssen resistenter gegen Hydrolyse sein als die Permeatspacer, da die Bedingungen diesbezüglich wesentlich aggressiver im Retentatbereich sind. Zudem kann im Einlaufbereich bei Überhitzung des Feedstroms eine erhebliche Temperaturbelastung auftreten.

Polyamid, das zu Anfang verwendete Retentatspacermaterial aus der Gaspermeation, eignete sich nicht für die Lösungsmittelentwässerung bei den angestrebten Prozessbedingungen. Bei 120 °C und 4 bar wurde das Material durch Hydrolyse aufgelöst (vgl. Abb. 5.15).

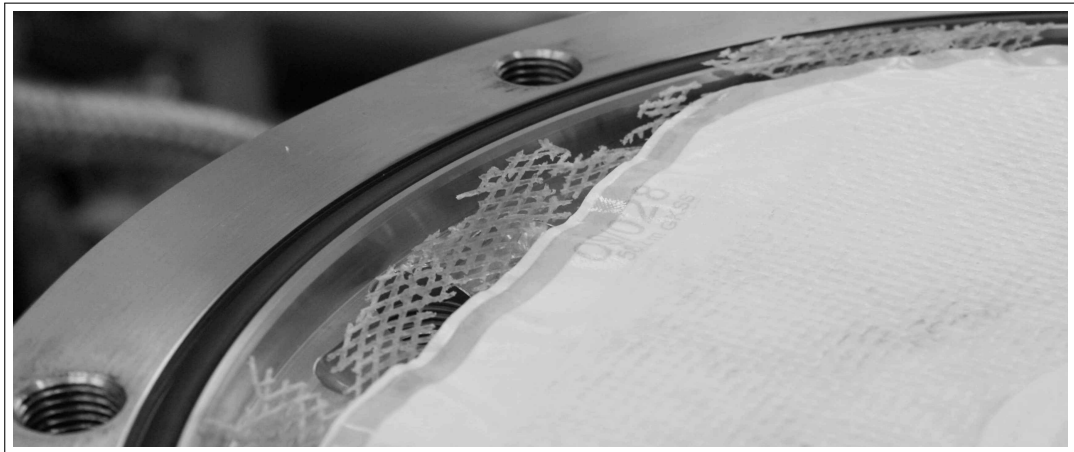


Abbildung 5.15: Hydrolysiertes Retentatspacer aus Polyamid

Bei weiteren Experimenten erwies sich PPS-Gewebe als chemisch stabil. Durch die thermische Belastung konnte es allerdings seine Form verändern. Noch bessere Ergebnisse stellten sich durch den Werkstoff PEEK (vgl. Abschn. 2.1.1) als Retentatspacergewebe ein. Bei dem Gewebe lösten sich allerdings vereinzelt Fäden an den offenen Rändern (vgl. Abb. 5.16). Retentatspacer sollten an den Schnittkanten randverschweißt bzw. abgeplattet werden, um mechanische Beschädigungen der Membran durch scharfe Auflagekanten und ein Ausfransen zu verhindern. Extrudierte Retentatspacer würden diese Nachteile vollständig beheben.

Die Versuche mit den neu bestückten Taschenmodulen haben gezeigt, dass silikonbeschichtete Taschen einige Wochen, zumindest für die Dauer des Versuchs, stabil gegen

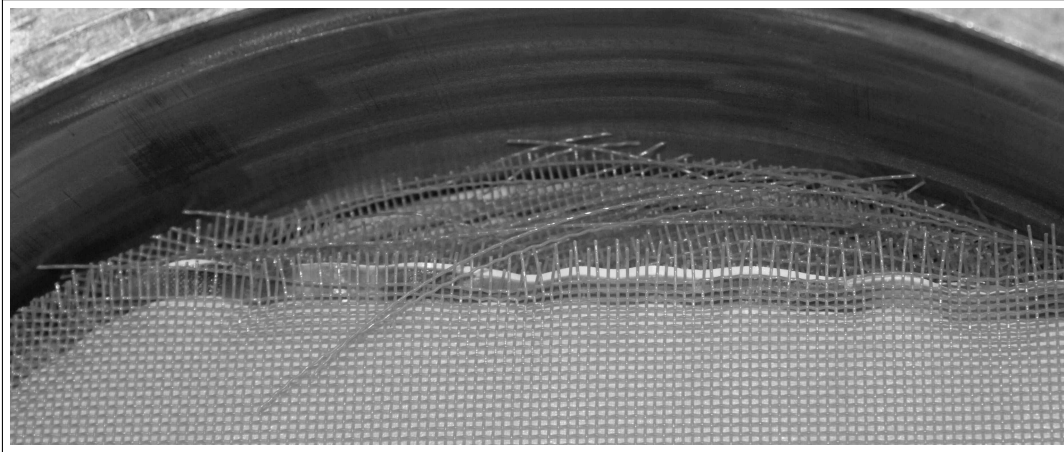
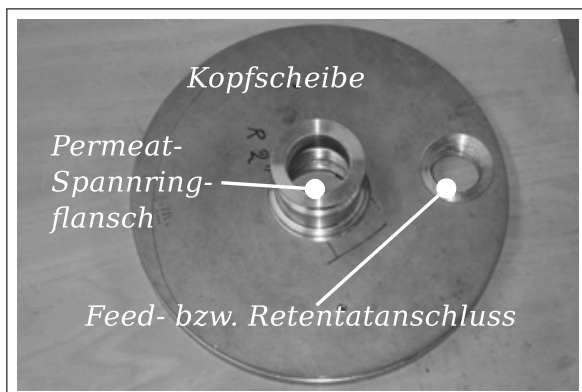


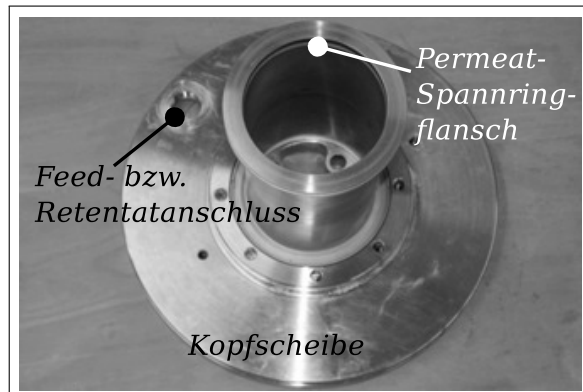
Abbildung 5.16: Entwobener Retentatspacer aus PEEK

mechanische Belastung bleiben. Dies, obwohl sich vereinzelt Gewebefäden gelöst haben und gegen die Membran geschlagen sind. Die Erfahrungen haben weiterhin gezeigt, dass die Auswahl des richtigen O-Ringmaterials, abgestimmt auf die Einsatzgemische und Prozessbedingungen, nicht trivial ist. Selbst die zugesicherte Haltbarkeit aus Datenblättern des Herstellers bedarf einer Überprüfung durch Belastungstests.

Abbildung 5.17 veranschaulicht die Flansche der modifizierten Drainage im Vergleich zur Standard-Drainage der Gaspermeation.



(a) Permeatflansch mit Kopfscheibe zu Beginn des Projekts



(b) Vergrößerter Permeatflansch mit Kopfscheibe

Abbildung 5.17: Generationen der Modul-Kopfscheiben und Permeat-Spannringflansche

5.4 Diskussion der Pilotexperimente

Der praktische Beitrag der Moduloptimierung wurde an einer Dampfpermeationsanlage im Pilotmaßstab durchgeführt mit der sich Strömungsgeschwindigkeit, Dampfsättigungsgrad und Konzentrationsverhältnisse bestimmen und anpassen lassen (vgl. Abschn. 3.4).

Häufige Wechsel von Prozessparametern, vor allem durch An- und Abfahrvorgänge eines Prozesses bedeuten hohe Belastungen für die Membran und die Dichtungselemente des Membranmoduls. Die Beständigkeit und das Betriebsverhalten wurden in mehrmonatigen Pilotversuchen bei Drücken bis zu 7 bar und Temperaturen bis zu 140 °C nachgewiesen. EtOH/Wasser und Rohethanoldestillat wurden dabei als Einsatzgemische verwendet. Die Diskussion der Pilotexperimente validiert die zuvor in diesem Kapitel beschriebenen Optimierungsschritte.

Verbesserung der Drainage

Ein Vergleich aus Ergebnissen der Technikumversuche mit denen der Pilotversuche zeigte eine Verringerung des Permeatmassenstroms um mehr als 50 % (vgl. Abb. 5.1). Das Problem konnte auf den Permeatdruckverlust eingegrenzt werden.

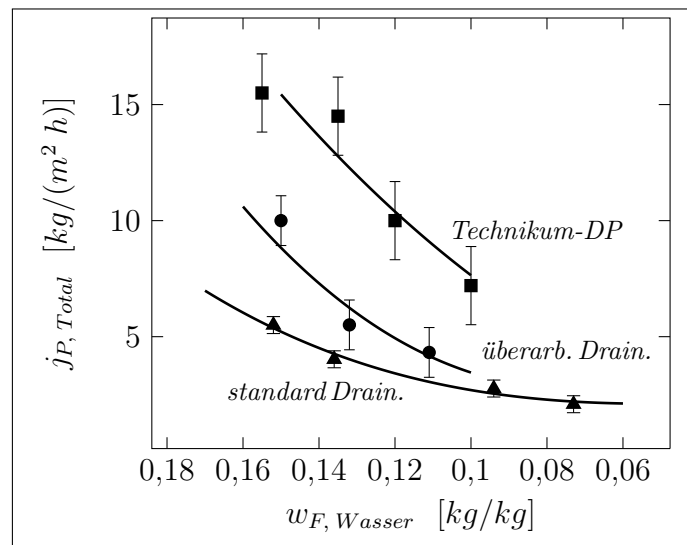


Abbildung 5.18: Vergleich des Experiments aus Abb.5.1 mit Messungen der überarbeiteten Permeatdrainage

Um den Druckverlust in den Taschen zu verringern, ist die Permeatabfuhr überarbeitet worden. Dabei half eine Verbesserung des Permeatspaceraufbaus in den Taschen (vgl. Abb. 5.12), die Vergrößerung des Drainageringdurchmessers von ca. 51 mm auf ca.

95 mm (vgl. Abb. 5.13(c) und Abb. 5.17(b)) und die Vergrößerung der Drainagering-Durchtrittsfläche. Abbildung 5.18 zeigt das Ergebnis dieser Anstrengungen. Die Permeatstromdichte konnte durch die Modifikationen wesentlich erhöht werden. Der Vergleich beruht für die Messpunkte der Pilotanlage auf derselben Taschenmodulkonfiguration mit einem Kompartiment und vier Membrantaschen sowie vergleichbaren Designparametern. Bei zunehmender Entwässerung wird weniger Permeat durch die Tasche geleitet, der Druckverlust sinkt und die Permeatströme der verschiedenen Drainagen gleichen sich einander an¹.

Langzeitexperimente

Verfahrenstechnische Gesichtspunkte in Langzeitversuchen sind u.a. kurzzeitiger Stillstand und dynamische Zustände, wie schnelles An-/Abfahren oder Wechsel der Zulaufbedingungen. Die Dauerbeständigkeit der Membran soll unter diesen wechselnden Lastzuständen im Prozess gewährleistet werden. Es sind zwei verschiedene Langzeitversuche in der Pilotanlage gefahren worden.

Vor diesem Projekt wurden mit der Membran Experimente bei wechselnden Drücken und mit kurzen Betriebspausen durchgeführt [7]. Bei diesem, ca. 3800 Stunden dauerndem, Langzeitversuch mit variierenden Feeddrücken zwischen 3 und 6 bar, konnte die Stabilität der Vorgängermembran gezeigt werden (vgl. Abb. 5.19). Die Membran blieb dabei bis zum Abschluss der Versuche intakt.

Mit dem zweiten Langzeitversuch wurde die Feedzusammensetzung verändert, um Auswirkungen auf die Membranstruktur zu untersuchen und zu beobachten, ob sich u.a. durch eine Kompaktierung Hysteresis-Effekte ergeben (vgl. Abb. 5.20). Generell sollte in der Darstellung bei steigendem Wasseranteil im Feed, ein ansteigender Permeatfluss und eine sinkende Reinheit des Permeats angezeigt werden. Die unterschiedlichen Permeatflüsse in Abbildung 5.20, ergeben sich durch Variation der Feedzusammensetzung. Nach den Phasen mit der Maximalbelastung bei 0,2 kg/kg Wasser im Feed, können keine verringerten Permeatmengen im Vergleich zum Permeatstrom zuvor festgestellt werden. Die Trennung hat sich leicht verschlechtert, dafür ist der Permeatfluss angestiegen. Es kann also keine bleibende Kompaktierung der Stützstruktur festgestellt werden.

Die PDMS-beschichtete Tasche hat gezeigt, dass sie für die Zeit des Versuchs stabil gegen mechanische Belastung bleibt. Obwohl sich das Retentatspacergewebe gelöst hat

¹Durch die bedingte Einsatzbereitschaft der Pilotanlage zu diesem Zeitpunkt, ließen sich nur wenige Messpunkte ermitteln.

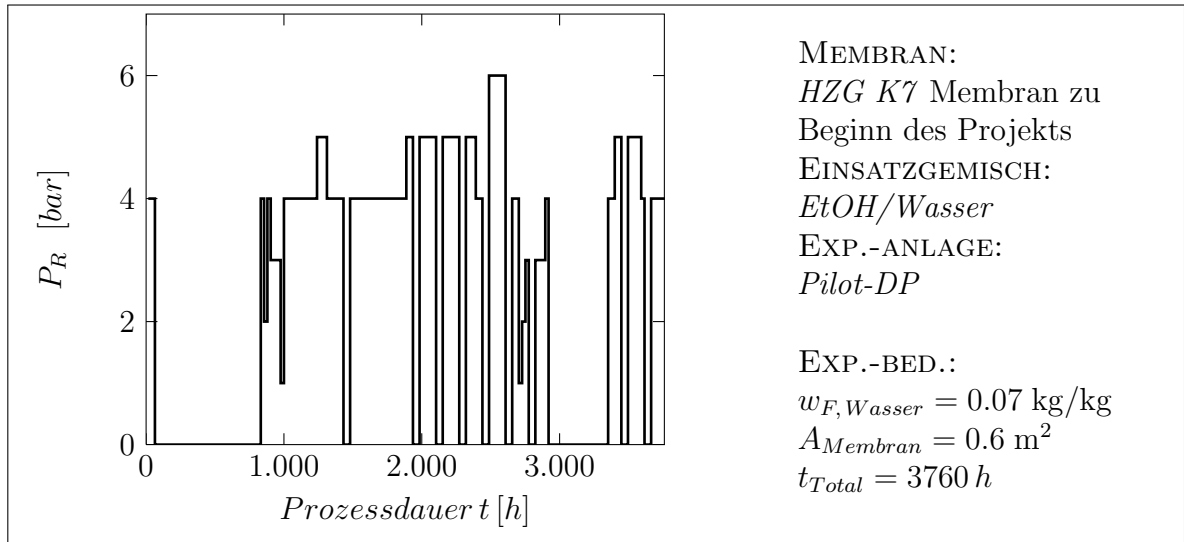


Abbildung 5.19: Langzeitversuch mit der Ausgangsmembran [7]

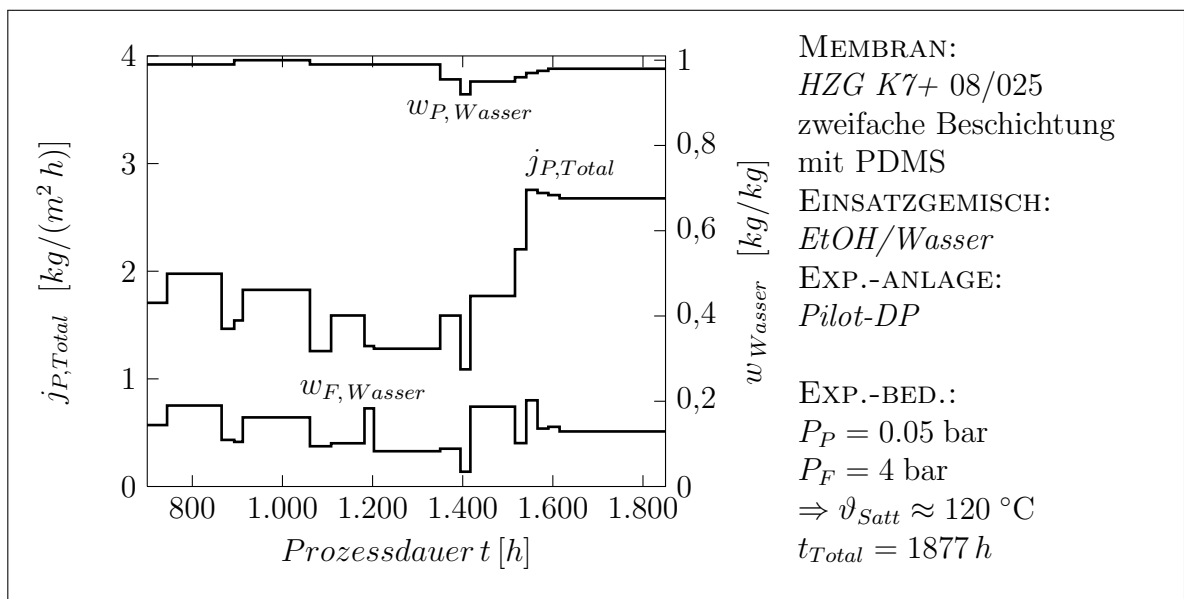


Abbildung 5.20: Langzeitversuch mit der überarbeiteten Membran

und einzelne Fäden an der Membran Reibung verursacht haben müssen.

Ein Peak für verringerten Feedwasseranteil bei Stunde 1400 ist absichtlich erzeugt worden. Der Feedmischung wurde dazu eine große Menge Wasser entzogen. Leichte Messunsicherheiten traten immer wieder auf und zeigen sich an dieser Stelle anschaulich. Der Permeatwasseranteil müsste eigentlich leicht steigen. Im Diagramm wird aber ein sinkender Permeatwasseranteil gezeigt. Ursache können Permeatreste im Schleusenbehälter oder in anderen Komponenten der Permeatkondensation sein.

Ab Stunde 1600 zeigen die Messdaten des Experiments keine schlüssige Korrelation von Permeatstrom und Feedzusammensetzung. Das mag durch eine fehlerhafte Messung des Permeatstroms geschehen sein oder durch eine Fehlsteuerung der Anlage. Die, als gesichert anzunehmende, Permeatzusammensetzung, lässt auf eine intakte Membran schliessen. Die Zusammensetzung bleibt ohne signifikante Verunreinigung durch einen u.U. erhöhten Ethanolanteil. Die Feedzusammensetzung konnte ebenfalls mehrfach zuverlässig gemessen werden und lag bei keinem außergewöhnlich hohem Wasseranteil. Als mögliche Fehlerquelle bleibt die Messung der Permeatmenge, welche zumindest keine verringerten Werte zeigt.

Durch das folgende Abschlussexperiment konnte der Permeatstrom wieder schlüssig mit Zusammensetzungen aus Feed und Retentat korreliert werden.

Abreicherung durch Batch-Experiment

Ein abschließendes Batch-Experiment sollte die Anwendbarkeit des entwickelten Dampfpermeationsverfahrens verifizieren. Rohethanoldestillat aus einer Brennerei wurde dabei verwendet, um die Haltbarkeit bezüglich aggressiver Komponenten wie Essigsäure und Acetaldehyd zu überprüfen. Die exakten Mengen dieser Komponenten sind in einem Analysenreport der Firma *SASOL* festgehalten und im Anhang aufgeführt (vgl. Abb. A.4).

Abbildung 5.21 zeigt den Langzeitversuch, bei dem das Rohethanoldestillat-Gemisch von 0,8 kg/kg auf die Produktspezifikation von 0,997 kg/kg EtOH über eine Laufzeit von 360 Stunden entwässert werden konnte.

Die Beständigkeit der Membran wurde in diesem Pilotexperiment bei Drücken bis zu 7 bar und Temperaturen bis zu 140 °C nachgewiesen. Außerdem zeigt der Pilotversuch, dass die Entwässerung bei moderaten Permeatdrücken möglich ist. Der Prozess kann also bei 50 mbar mit geringem Kühlaufwand gefahren werden, unter Berücksichtigung einer evtl. größeren Membranfläche. Dies stellt eine Optimierungsaufgabe für Investitions- und Betriebskosten dar und kann durch ein Auslegungswerkzeug gelöst werden.

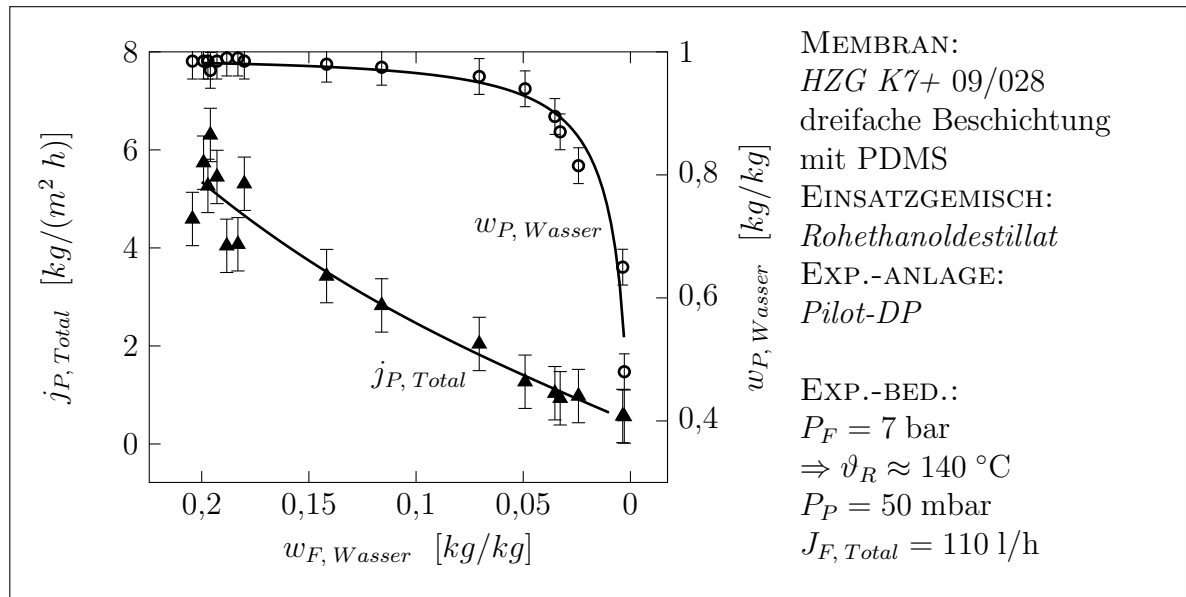


Abbildung 5.21: Batch-Experiment mit der Mastercharge

Die verbesserte Drainage mit neu entwickeltem Spaceraufbau wurde hier eingesetzt, jedoch nicht die geweiteten Drainageringe. Mit Ihnen wäre, spezifisch betrachtet, 20 bis 30 % mehr Permeat zu erwarten gewesen. Dazu wäre allerdings der Flächenverlust zu berücksichtigen. Die geweitete Drainage sollte nur einen Nachweis für den großen Einfluss des Permeatdruckverlusts liefern.

Die Versuche mit dem Rohethanoldestillat haben keine Beeinträchtigungen der Membrancharakteristik gezeigt. Probleme können allerdings durch Fouling auftreten. Dampffilter werden darum im Prozess empfohlen, auch wenn bei der Verdampfung normalerweise Schwebstoffe und viskos-adhäsive Komponenten zurückgehalten werden.

Der Batch-Versuch belegt die Anwendbarkeit der Entwicklungen dieser Arbeit. Besonders durch Reduzierung des Permeatdruckverlusts bei dem angelegtem Permeatdruck von 50 mbar lässt sich die Effizienz noch steigern.

6 Entwicklung eines Auslegungswerkzeugs für Dampfpermeationsanlagen

ERFAHRUNGEN aus der Industrie zeigen, dass die Auslegung von Membrananlagen mit verfügbaren Simulationswerkzeugen nur bedingt möglich ist. Die verbreitet angewandten Simulationswerkzeuge, z.B. von *AspenTech*[®], *Chemstations*[®], *PRO/II*[®], *ProSim*[®] und *PSE*[®], bieten keine universellen Standardmodelle zur Simulation von Membranprozessen. Simulationsmodelle aus dem wissenschaftlichen Bereich sind, soweit zugänglich, meist auf eine spezifische Trennaufgabe optimiert. Wenn diese spezifischen Modelle darüberhinaus nicht kompatibel mit den industriell angewandten Simulationswerkzeugen sind sowie unter Umständen nur rudimentäre Benutzeroberflächen und Dokumentationen bieten, ist es für den industriellen Anwender problematisch Auslegungsdaten zeitnah und zuverlässig zu berechnen.

Ein Transfer von Wissen zur Anwendung und zur Erfahrungsbildung in der Industrie mit entsprechendem Vertrauen in die Membrantechnologie, kann nur über eine benutzerfreundliche und zuverlässige Prozessauslegung erfolgen.

6.1 Konzept und Bedienung

Auslegungsberechnungen für die Dampfpermeation werden mangels Datenbasis häufig mit Daten von Laborexperimenten aus akademischen Literaturquellen durchgeführt. Diese sind nur bedingt zu industriell skalierbaren Ergebnissen anwendbar. Meist bilden sie nicht die gesamte Membrancharakteristik ab. Sie müssen interpretiert und extrapoliert werden, was Erfahrung mit den jeweiligen Membranen und der spezifischen Modulgeometrie erfordert.

Ziel des Auslegungswerkzeugs ist es, die Auslegung von Dampfpermeationsanlagen und Sensitivitätsanalysen zur Optimierung zu ermöglichen. Dabei soll ein Grundverständnis

zum Prozess und die Kenntnis der Gemischeigenschaften ausreichend sein. Der Schwerpunkt liegt auf einer übersichtlichen Modellierung und einer stabilen Simulation. Die Komplexität des Auslegungswerkzeugs galt es gering zu halten und dem Bediener dadurch einen produktiven Arbeitsablauf zu ermöglichen.

Zunächst musste die benötigte Modellierungstiefe festgestellt werden. Es wird auf eine rigorose Modellbildung zugunsten des semi-empirischen Ansatzes verzichtet (vgl. Abschn. 2.1.2). Das bedeutet auch, dass zur Auslegung experimentelle Daten zum industriellen Prozess vorhanden sein müssen.

Das Auslegungswerkzeug besteht aus einer Kombination von Fließbildprogramm und Tabellenkalkulationsprogramm. Dabei wurde auf die Verwendung von bestehenden stabilen und quelloffenen Programmen bzw. Programmen, die durch langjährige Nutzung im Ingenieurbereich den Standard darstellen, Wert gelegt.

Das Auslegungswerkzeug erlaubt den Vergleich verschiedener Membranen, Modulgeometrien und daraus möglicher Kombinationen. Eine Vergleichs-Fragestellung kann z.B. bedeuten, welches Membranmaterial mit wieviel Fläche und welcher Geometrie bei wievielen Strängen und Stufen für die Trennaufgabe zielführend ist. Es ermöglicht damit eine Machbarkeitsstudie und gibt Auskunft über die optimalen Werte einzustellender Designparameter auf Retentat- und Permeatseite.

Das Auslegungswerkzeug stellt eine funktionsfähige Konzeptstudie dar. Nachdem eine größere Pilotanlage zur ABE-Entwässerung mit dessen Hilfe realisiert wurde, konnte das erworbene Wissen ebenfalls helfen ein Modell in der proprietären Simulationsumgebung *CHEMCAD*® zu integrieren.

Es bleibt anzumerken, dass dieses Programm in der aktuellen Fassung die üblichen Qualitätskriterien an eine Beta-Version noch nicht erfüllt [49]. Z.B. müssen mögliche Fehler noch aufgefangen und viele Hinweistexte noch überarbeitet werden. Die jeweils aktuelle Version ist unter [43] frei verfügbar.

6.1.1 Fließbildprogramm

Ein Arbeitsablauf mit grafischem Aufbau des Modells vereinfacht die Anlagenauslegung. Das quelloffene Programm *Dia* (vgl. Abb. 6.1) wurde u. a. zum Zeichnen von Fließbildern entwickelt. Mit 20 MB ist es ein relativ kleines Programm. Die Ausgabedateien sind frei einsehbar und durch die Nutzung des XML-Standards vom Anwender les- sowie konvertierbar.

Zunächst wird ein Fließbild mit *Dia* gezeichnet. Dabei werden die vordefinierten Membranmodule aufgestellt und miteinander verbunden. Zusätzlich definieren die aufzustellenden Pfeilsymbole für einen Eingang- und Ausgangstrom (*inlet* bzw. *outlet*), den Anfang und das Ende des Prozesses. Optional ist die Verwendung von Splitter und Mixer, um parallele Stränge bzw. Substrukturen abzubilden. Abbildung 6.1 zeigt als Beispiel ein Fließbild mit einem Modul, einem *inlet*, einem *outlet* und den Verbindungsströmen.

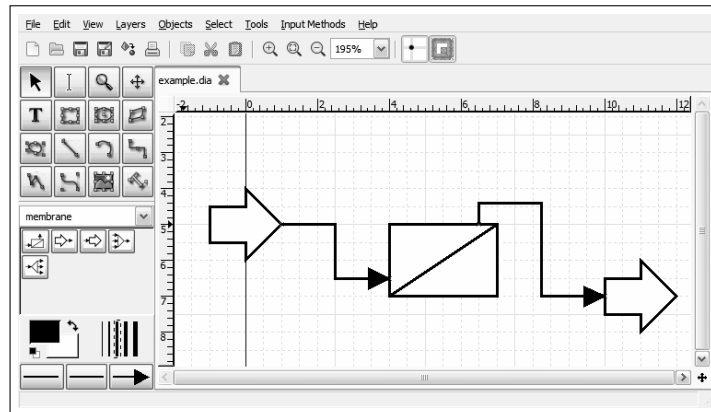


Abbildung 6.1: Fließbildprogramm mit einfacher Membranmodul-Verschaltung

Eine angepasste Symboldatei enthält die vordefinierten Prozesseinheiten (vgl. Abb. 6.2(b)). Diese Datei muss in das Wurzelverzeichnis des Benutzers hinterlegt werden, um automatisch nach dem Start des Fließbildprogramms zur Verfügung zu stehen. Alternativ kann auch ein anderer Pfad im Programm festgelegt werden. Die Prozesseinheiten *membrane*, *mixer*, *splitter*, *inlet* und *outlet* stehen zur Auswahl.

Die einzelnen Symbole haben vordefinierte Verknüpfungspunkte, die eine Verschaltung ermöglichen. Der Splitter hat einen Eingang und kann mit einer beliebigen Anzahl von Ausgangsströmen verknüpft werden. Der Mixer hat einen Ausgangstrom und eine beliebige Anzahl an Eingangsströmen. Inlet- und Outlet-Symbole haben jeweils einen Verknüpfungspunkt. Die Membraneinheit wurde mit den zwei Verknüpfungspunkten für Feed und Retentat definiert. Einen Verknüpfungspunkt für das Permeat gibt es nicht. Die Strömungsführung des Permeats und die dadurch verursachten Konzentrationsänderungen haben nach den gemachten Erfahrungen einen vernachlässigbaren Einfluss auf den Trennprozess der Dampfpermeation (vgl. Abschn. 5.1.5). Eine Verschaltung des Permeats ist also zunächst nicht sinnvoll, denn es erhöht die Komplexität und macht das Fließbild unübersichtlich. Das Permeat wird als frei abfließend (vgl. Abschn. 2.1.2) betrachtet und aus allen Membranmodulen im Endergebnis zum globalen Permeat aufsummiert. Die Auswirkungen des Permeatdrucks überwiegen und können durch Druckverlustcharak-

teristiken in den frei belegbaren Bilanzräumen des Simulationsprogramms eingestellt werden.

Voraussetzung für die Bearbeitung des Fließbildes ist, dass *inlet* und *outlet* jeweils nur einmal vorhanden sind. Weiterhin braucht jeder Splitter auch einen korrespondierenden Mixer mit jeweils gleicher Anzahl von Ausgangs- bzw. Eingangsströmen. Eine Verschachtelung ist allerdings möglich und wird im Simulationsprogramm berücksichtigt (vgl. Abb. 6.3). Das so entstandene Netzwerk kann durch eine spezielle Nummerierung sukzessive abgearbeitet werden.

Die beschriebenen Regeln verbieten allerdings die Verbindung der Bilanzräume zu Verstärkungs- bzw. Abtriebskaskaden mit Rückführungen. In der Dampfpermeation sind solche Verschaltungen im Gegensatz zur Gaspermeation auch nicht sinnvoll, da das Permeat als Kondensat vorliegt und bei einer Rückführung wieder verdampft und aufgeheizt werden muss. Der sequentiell modulare Algorithmus arbeitet zeilenweise die Bilanzräume ab. Es müssten also für Rückführungen, Tearing-Ströme mit entsprechenden Abschätzungen bei der Initialisierung eingerichtet werden, was im Rahmen der Komplexität dieses Simulationswerkzeugs nicht möglich ist. Mit dem *CHEMCAD*®-Modell kann diese Aufgabe allerdings leicht durchgeführt werden (vgl. Abschn. 6.1.3).

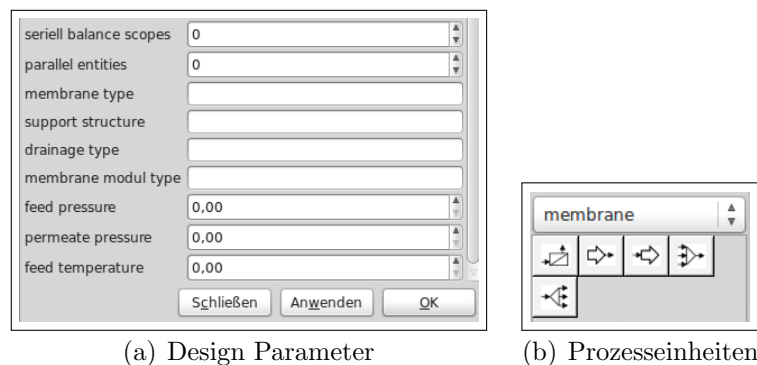


Abbildung 6.2: Menü-Details des Fließbildprogramms

In der *XML*-Datei sind zu den einzelnen Prozesseinheiten Attributdefinitionen für einige Prozessparameter hinterlegt, die für die Initialisierung des Modells in *Excel*® benötigt werden (vgl. Abb. 6.2(a)). Durch einen Doppelklick auf das Symbol lässt sich der Eigenschaftsdialog aufrufen. Dort können die Designgrößen und Parameter zur Initialisierung hinterlegt werden. Über den Dialog lassen sich u.a. die Anzahl der seriellen Bilanzräume für jedes Membranmodul einstellen (z.B. Anzahl der Kompartimente im Taschenmodul). Die Anzahl der Komponenten des Gemisches wird im Inlet-Eigenschaftsdialog festgelegt. Die Einstellung dieser Parameter ist notwendig, um die Bilanzraumtabelle im

Simulationsprogramm zu initialisieren und die Anzahl der Gleichungen festzulegen.

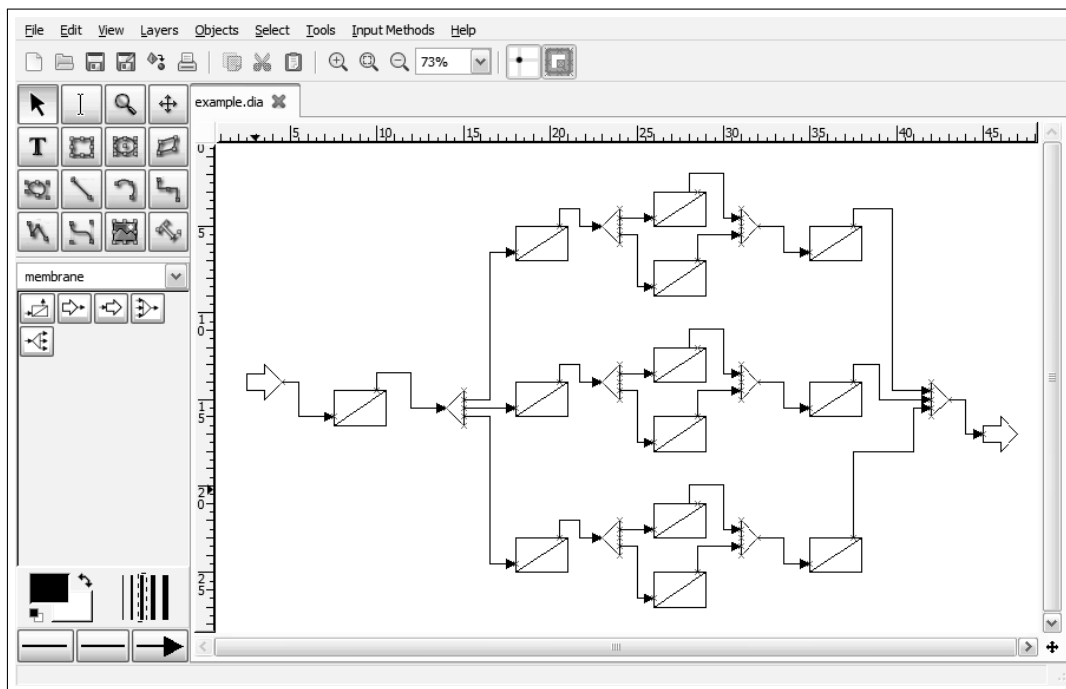


Abbildung 6.3: Komplexe Verschaltung einiger Membranmodule

Das Fließbildprogramm eröffnet die Möglichkeit zum Aufbau komplexer Membran-Netzwerke (vgl. Abb. 6.3). Denkbar wäre hier auch der dezidierte Aufbau einer Membranta-sche, mit der eine Druckverlustcharakteristik nachgebildet und mit den Pilotexperimenten abgeglichen werden könnte.

Mit dem Fließbildprogramm lassen sich unter Zuhilfenahme geeigneter Bibliotheken vollständige, u.U. normgerechte Prozessfließbilder erzeugen. Präsentationsfähige Fließ-bilder mit Membranprozessen sind leicht anzufertigen und als Vektor- oder Pixelgrafik exportierbar (vgl. Abb. 6.13).

6.1.2 Simulationsprogramm

Der Arbeitsablauf vereinfacht sich durch Programme, deren Funktionsumfang und Bedie-nung man gewohnt ist. Der vollständige Datensatz aus allen Designgrößen, Parametern und errechneten Iterationsvariablen sollte nicht nur maschinenlesbar, sondern auch vom Anwender eingesehen werden können. Eine solche Funktion wird durch ein Tabellenkal-kulationsprogramm in übersichtlicher Weise ermöglicht.

Das Simulationsprogramm wurde in *Excel*®, einem weit verbreiteten Tabellenkalku-lationsprogramm implementiert (vgl. Abb. 6.4). *Visual Basic for Applications* (VBA)

bietet die Möglichkeit als interpretierte Programmiersprache auf alle Funktionen *Excels*® zuzugreifen und Tabellenkalkulationen zu steuern, ohne dass der Quellcode kompiliert werden muss. Durch die verständliche Syntax lässt sich daraus besonders einfach ein funktionsfähiges Konzept entwickeln. Ein weiterer Grund ist die einfache Ausführung von Prozeduren durch Schaltflächen und ähnliche interaktive Benutzerschnittstellen im Tabellenbereich.

Zurzeit besteht das Simulationsprogramm aus ca. 4000 Quellcodezeilen, aufgeteilt auf 17 Einzelmakros in einem Makro-Modul. Der Tabellenbereich besteht aus 9 verschiedenen *Excel*®-Arbeitsblättern, welche gleichzeitig die Benutzerschnittstelle darstellen:

Input ist das Eingearbeitsblatt für die jeweilige Simulation. Das Arbeitsblatt besteht aus einem Stammdatenbereich, einem Schaltflächen- bzw. Ausführungsbereich und einem Tabellenbereich für die Initialisierungsdaten. Dort werden auch Ergebnisse zur Laufzeit der Simulation hinterlegt. Das Simulationstool wird über die Schaltflächen

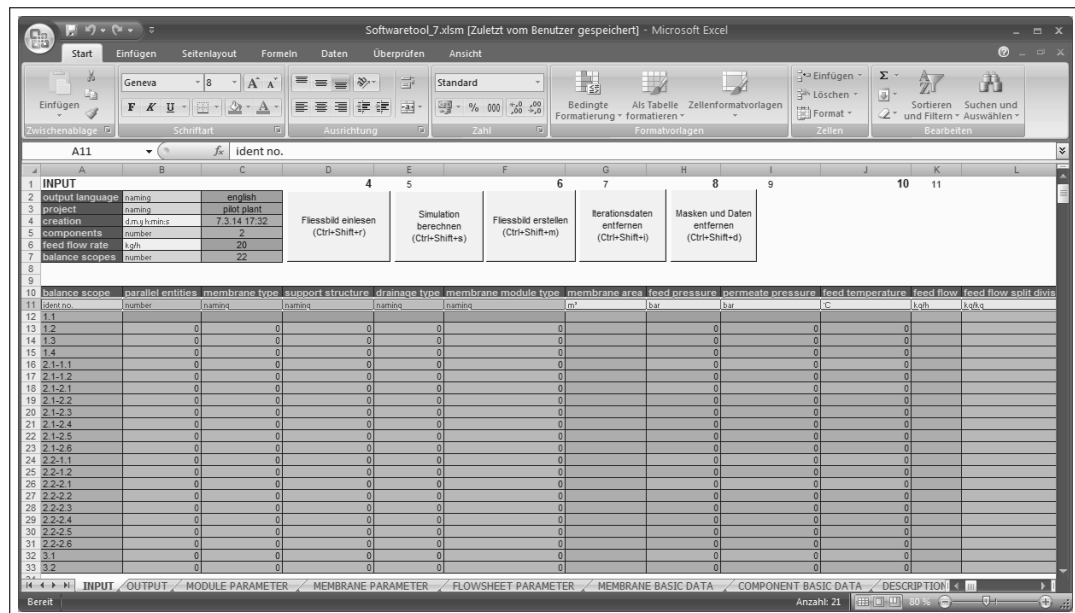


Abbildung 6.4: Input-Arbeitsblatt des Auslegungswerkzeugs

dieses Arbeitsblatts bedient.

Fünf Schaltflächen erlauben, nacheinander ausgeführt, die Auslegungsberechnung:

- Fließbild einlesen
- Simulation berechnen
- Fließbild erstellen

- Iterationsdaten entfernen
- Masken und Daten entfernen

Wahlweise können die Makros auch über Tastenkombinationen ausgeführt werden.

Output enthält das Gesamtergebnis der Simulation als Zusammenfassung und die Berechnungsergebnisse zu den einzelnen Bilanzräumen.

Module Parameter stellt die geometrischen Moduldaten zur Verfügung. Dazu gehört bei den Membrantaschen die Berechnung der aktiven Membranfläche.

Membrane Parameter berechnet die Permeanzen der beteiligten Komponenten als Konstante, mit einer Funktion oder mit zwei verschiedenen Funktionen. Die Umschaltung erfolgt dabei durch einen spezifizierbaren Schwellwert zur Laufzeit.

Flowsheet Parameter enthält die vollständig ausgelesene Fließbild-Datei und den Dateipfad zum Speicherort. Nach der Berechnung der Simulation kann ein Ausgabe-Fließbild generiert werden. Diese Datei mit Zusatzinformationen der Simulation wird neben der eingelesenen Datei angezeigt. Weiterhin kann der Pfad zu einem Logo für das Simulationsprojekt angegeben werden, das auf dem generiertem Fließbild mit angezeigt werden soll (vgl. Abb. 6.13).

Component Basic Data enthält die Messwerte aus den Experimenten. Dieses Arbeitsblatt stellt eine Datenbank dar, aus der die Permeanzfunktionen der jeweiligen Gemischkomponenten und Membrancharakteristiken erzeugt werden können.

Description gibt Informationen zur Bedienung. Hinweise werden hier hinterlegt damit sie schnell aufgerufen und mit Zusatzinformationen für den Bediener leicht erweitert werden können.

Dimension Conversion erfüllt zurzeit noch keine Funktion. Hier sollen die Umrechnungsfaktoren und Formeln zur Konversion von unterschiedlichen Einheiten hinterlegt werden.

Lists enthält alle Auswahllisten des Input-Arbeitsblatts. Die Listen können hier erweitert werden, um z.B. neue Geometrien oder Membranen hinzuzufügen.

Um die Simulationen durchführen zu können wird *Excel*[®] mit aktivierter Makroeingabe, sowie die *Excel*[®]-Datei mit den Arbeitsblättern und Makros benötigt.

Unter Angabe des Dateipfads kann das erstellte *Dia*-Fließbild mittels Schaltfläche in das Tabellenkalkulationsprogramm importiert werden. Automatisch wird die gesamte Modul-Verschaltung dabei in die einzelnen Bilanzräume aufgelöst und der Reihe nach aufgelistet und nummeriert. Für das Auslegungswerkzeug wurde eine Systematik zur Bilanzraum-Nummerierung erdacht. Diese Systematik erlaubt eine Codierung der parallel geschalteten Membranstränge und seriell verschalteten Bilanzräume (vgl. Abschn. 6.3). Das Simulationsdatum und die Uhrzeit werden zusammen mit der Gesamtanzahl der Bilanzräume automatisch eingetragen. Außerdem wird die Anzahl der Komponenten eingetragen, die aus dem Fließbild ausgelesen wird (vgl. Abb. 6.4). Dies bestimmt u.a. die Spaltenanzahl der Simulationstabelle.

Nach der Erstellung der Tabellenmasken werden teilweise Daten durch Formeln in den Zellen miteinander verknüpft, um eine weitgehend automatisierte Initialisierung zu schaffen. Bei Bedarf können die meisten Werte in den Zellen aber individuell verändert werden. Durch farbliche Kennung und Kommentare wird der Anwender durch die einzelnen Arbeitsschritte geleitet. Für jeden Bilanzraum ist es möglich die unabhängigen Parameter zu initialisieren. So kann z.B. die Membrancharge variiert werden oder es können unterschiedliche Drainagesysteme für die Module eines Netzwerks eingestellt werden. In den Stammdaten kann der Name des Projekts und die Ausgabensprache vorgegeben werden.

Sind die nötigen Daten vorgegeben, kann die Simulation durch ein Aktivieren der entsprechenden Schaltfläche ausgeführt werden. Die detaillierten Ergebnisse werden auf dem Tabellenblatt *Output* übersichtlich dargestellt. Mit der Schaltfläche *Fließbild erstellen* können Globaldaten der Simulation in das vorgezeichnete Fließbild eingetragen und gespeichert werden. Eine Fortschrittsanzeige visualisiert den Fortschritt jeder Aktion.

Das Simulationsprogramm ist leicht durch benutzerspezifische Membranpermeanzen aus Experimenten erweiterbar. Durch die Verwendung von *Excel*[®] kann das Simulationsprogramm auch in proprietäre, aufwendigere Simulationsumgebungen eingefügt werden (vgl. Abschn. 6.1.3).

6.1.3 Proprietäres Simulationsmodell

Das Simulationsprogramm *CHEMCAD*[®] des Unternehmens *Chemstations*[®] bietet die Möglichkeit Prozessmodelle über eine VBA-Schnittstelle zu importieren. Die Benutzereingaben für die Modellparameter können dabei in einem eigens gestalteten Dialog, im Darstellungsformat des Programms, initialisiert werden. Zusammen mit dem hinterlegten VBA-Quellcode stellt dies ein mächtiges Werkzeug dar, um Eigenentwicklungen in beste-

hende Prozessmodelle einzubinden und die Stoffdatenbank u.a. mit ihren kalorischen und thermodynamischen Berechnungen zu nutzen.

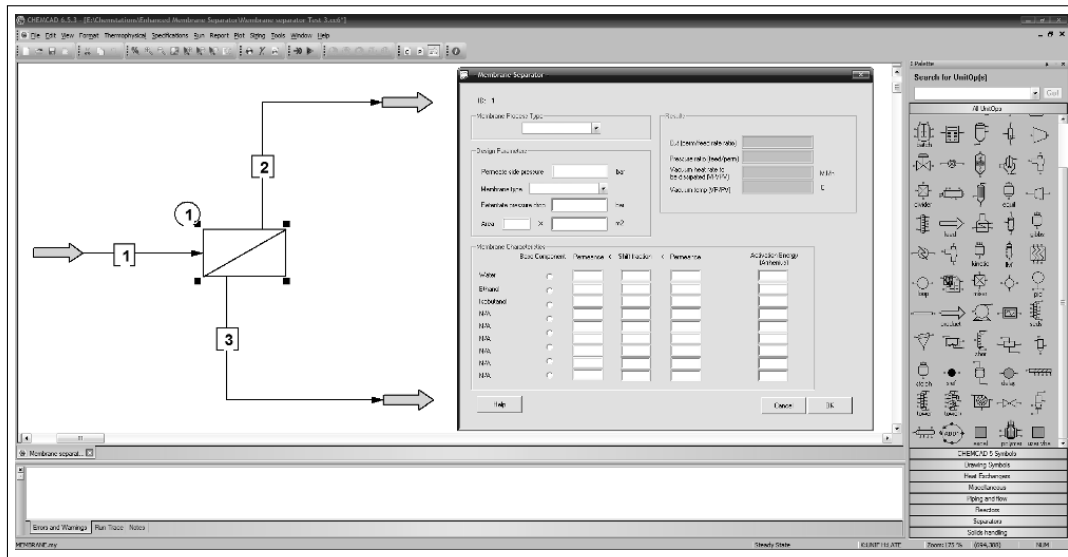


Abbildung 6.5: Proprietäres Simulationsprogramm mit Fließbild und Dialog

Das Konzept des vorgestellten Auslegungswerkzeugs wurde für diese VBA-Grundoperation adaptiert. Im Gegensatz zum Auslegungswerkzeug in *Excel*[®] wird hier der Permeatstrom für jede Membran-Grundoperation dargestellt und kann bei Verwendung mehrerer Prozesseinheiten entsprechend den Erfordernissen verschaltet werden. Dazu wurde die Möglichkeit zu einem Spülstrom (vgl. Abschn. 2.1.2) gegeben, also ein Permeat-Eingangsstrom mit dem die Triebkraft beeinflusst wird. Außerdem kann die Stromführung innerhalb des Moduls mit verschiedenen Richtungen vorgegeben werden. Über den Dialog lassen sich folgende Einstellungen vornehmen:

- Modulgeometrien
- Strömungsrichtungen (Gleichstrom, Gegenstrom, Querstrom)
- Anzahl der parallelen Entitäten bzw. Membranfläche
- Rentatdruckverlust
- Permeatdruckverlust
- Anzahl der seriellen Bilanzräume
- Anzahl der maximalen Iterationszyklen

- Schwellwert als Abbruchkriterium der Iterationen
- Permeanz für jede Komponente des Einsatzgemisches und Auswahl auf welche Komponente sich ggfs. die Permeanzfunktion beziehen soll

In dieser Arbeit wurde die Hypothese aufgestellt, dass ein Dampfpermeationsprozess vom VLE mit zwangsläufiger Filmkondensation des Retentats temperaturgeführt wird. *CHEMCAD*[®] ermöglicht durch seine kalorischen Berechnungen eine Enthalpiebilanz, die im VBA-Membranmodell mit der Stoffbilanz gekoppelt wurde. Mit diesen Berechnungen lässt sich der Abkühlungseffekt des Permeats im Modell nachstellen und verifizieren (vgl. Abb. 6.16 bis 6.20).

Die Membran-Prozesseinheit kann nach eigenem Ermessen durch Ergebnisse aus Experimenten und benutzerspezifische Annahmen erweitert werden. Es kann in komplexe Prozessmodelle mit Rektifikationskolonnen zum Hybridmodell verschaltet werden und es sind Rückführungen der Ströme möglich. Durch die Enthalpiebilanz ließe sich ebenfalls bei Pervaporationen die Abkühlung realistisch berücksichtigen. Beispielhaft denkbar ist hier auch die Verschaltung eines Batch- oder Semibatchreaktors (bzw. Fermenters) mit einer organophilen Pervaporation.

Mit der *CHEMCAD*[®]-Version 6.5.4 hat *Chemstations* ein integriertes Membranprozessmodell veröffentlicht. Die grundlegenden Prinzipien konnten dazu u.a. durch das Konzept dieses Projekts erarbeitet werden. Dieses Modell ist in den Quellcode *CHEMCAD*[®]'s mit der entsprechenden Performance eingebettet. Zurzeit ermöglicht es allerdings nur die Gastrennung mit Hohlfaden- und Spiralwickelmodulen.

6.2 Gleichungssystem

Bei einer Modellierung des Prozesses mit semi-empirischem Ansatz, die über ein rein empirisches Black-Box Modell hinausgeht, müssen grundlegende Gesetzmäßigkeiten mathematisch erfasst und durch ein Gleichungssystem dargestellt werden. Das bedeutet, man erreicht einen höheren Freiheitsgrad und eine höhere Anzahl der Designgrößen in der Modellierung. Es müssen nicht mehr für jede Variation der Designgrößen koplementäre Versuche gefahren werden. Gleichzeitig sollte die Modellierungstiefe und Betrachtung der physikalischen Zusammenhänge nicht zu detailliert werden. Je höher der Abstraktionsgrad, desto schneller können Simulationen zu Fehlinterpretationen führen. Außerdem kann eine weitgehende Modellierungstiefe den Iterations-Algorithmus instabil werden lassen, wobei die Fehlersuche aufwendig werden kann. Freiheitsgrade die in der speziellen Form des Prozesses nicht gegeben sind, brauchen auch nicht durch das Modell berücksichtigt werden, z.B. die Temperatur bei der Dampfpermeation mit Sattdampf oder die Fugazität bei vergleichsweise geringen Drücken.

Der Druckbereich liegt zwischen 1 und 10 bar mit entsprechenden Siedetemperaturen der Sattdampfgemische. Eine Simulation unter Berücksichtigung von Fugazitäten erschien dabei nicht notwendig. Ein Vergleich mit etablierten Modellen aus Simulationsumgebungen hat für binäre Gemische gezeigt, dass unter diesen Bedingungen darin ebenfalls mit Fugazitätskoeffizienten von $\varphi = 1$ gerechnet wird [9]. Die Permeanzen werden mithilfe gemessener Drücke, Massenanteile und Massenströme berechnet. Dadurch sind ggfs. unberücksichtigte Realeffekte in den Messreihen enthalten.

Die Fließbild-Operationen *inlet*, *outlet*, *mixer* und *splitter* besitzen im Gegensatz zur Membranoperation keine Gleichungen. Damit stellt die Membranoperation, die einzige echte Prozesseinheit dar. Das Splitten eines Stroms und das Mixen von Strömen, wird durch entsprechende Formeln in den Tabellenblatt-Zellen der jeweiligen Bilanzräume erreicht (vgl. Abschn. 6.3).

Zusätzlich zum Gleichungssystem der Stoffbilanz, konnte die Energiebilanz für das proprietäre Modell in *CHEMCAD*® eingebunden werden.

Die Membran-Grundoperation enthält das folgende Gleichungssystem, bestehend aus dem vollständigen Satz linear unabhängiger Gleichungen.

Stoffbilanz

Abbildung 6.6 zeigt die Verschaltung der Bilanzräume in einer Membran-Grundoperation. Die Anzahl der seriellen Bilanzräume $k = 1$ bis $k = L$ kann frei bestimmt werden. Diese Einstellung hat unterschiedliche Auswirkungen bei Wahl des jeweiligen Membranmodultyps.

Wird ein Taschenmodul ausgewählt, kann die Anzahl der Kompartimente bestimmt werden, die dabei jeweils gleichbedeutend mit einem Bilanzraum ist. Da für diese Berechnung u.U. auch nur Permeanzen von Messungen mit der Tasche genommen wurden, ist keine weitere Diskretisierung nötig. Durch Angabe der parallelen Entitäten im Simulationsprogramm, hierbei also die Taschenanzahl, wird die Membranfläche in einem Kompartiment justiert.

Wird ein Zeolith-4-Kanal-Rohrmodul ausgewählt, braucht dabei nur ein Bilanzraum für das vermessene Membranrohr verwendet werden. Die parallelen Entitäten geben hier die Anzahl der Rohre in einem Bündel vor.

Stammen die gemessenen Daten von einem Technikumexperiment mit Membranzanzlingen, kann die Membranfläche mit beliebiger Diskretisierung durch Aufteilung in verschiedene Bilanzräume frei vergrößert werden. Dies ermöglicht den Aufbau individueller Geometrien mit frei belegbaren Permeatdrücken und dadurch die Bildung spezifischer Druckverlustcharakteristiken.

Das gesamte Modell gilt nur für den freien Permeatabfluss (vgl. Abschn. 2.1.2). Die Auswirkungen einer Permeatverschaltung bleiben unberücksichtigt (vgl. Abschn. 5.1.5). Eine Simulation mit dieser Annahme vereinfacht die Initialisierung und Berechnung des Gleichungssystems mit seriell verschalteten Bilanzräumen, da die Permeatströme lediglich vom Feedstrom, dessen Zusammensetzung, den Permeanzen, dem Feeddruck und dem Permeatdruck abhängen [10].

Permeat-Partialmassenströme

Die partiellen Permeatströme können mithilfe der Permeanz, der Membranfläche des Bilanzraums und der Partialdruckdifferenz als Triebkraft ermittelt werden:

$$J_{P,i}^k = Q_i^k A_{Mem}^k (p_{F,i}^k - p_{P,i}^k) \quad (6.1)$$

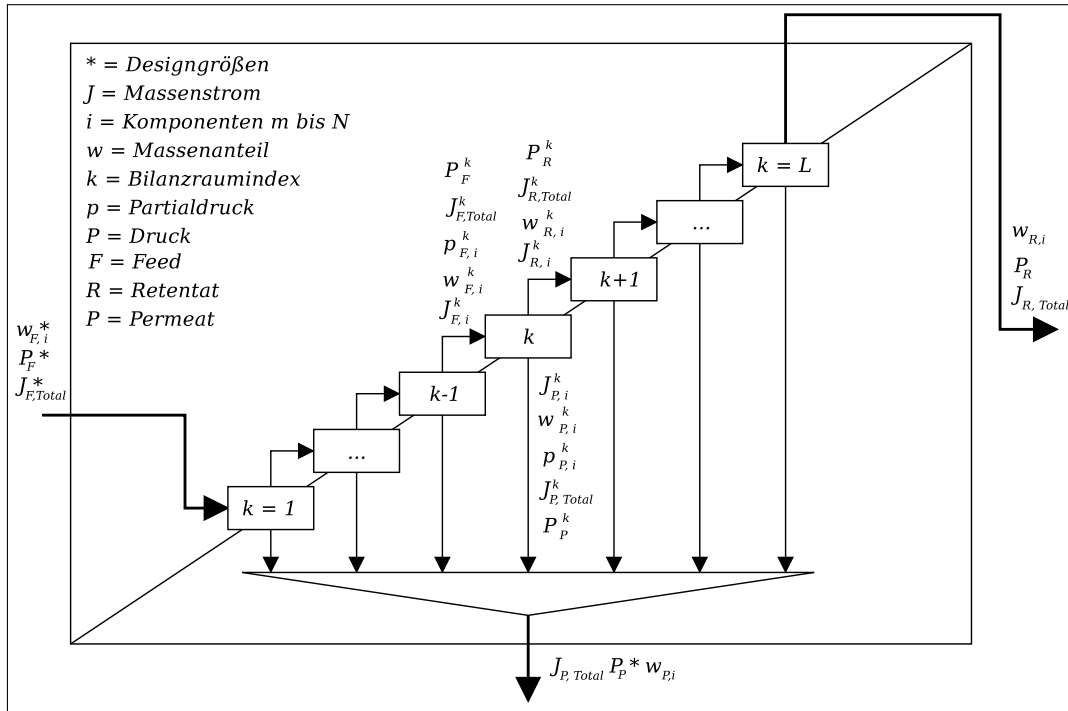


Abbildung 6.6: Bilanzräume eines Membranmoduls zur Stoffbilanz

Partielle Massenströme

Die Komponentenbilanzen können mit den partiellen Massenströmen aufgestellt werden:

$$J_{F,i}^k = J_{F,Total}^k w_{F,i}^k \quad (6.2)$$

$$J_{R,i}^k = J_{R,Total}^k w_{R,i}^k \quad (6.3)$$

$$J_{P,i}^k = J_{P,Total}^k w_{P,i}^k \quad (6.4)$$

Summenbeziehungen

Die Partialströme der einzelnen Komponenten bilden den Gesamtstrom:

$$J_{R,Total}^k = \sum_{m=1}^N J_{R,m}^k \quad (6.5)$$

$$J_{P,Total}^k = \sum_{m=1}^N J_{P,m}^k \quad (6.6)$$

Partialdrücke

Die Partialdrücke berechnen sich nach *Dalton* aus Gesamtdruck und Stoffanteil der jeweiligen Komponente:

$$p_{F,i}^k = \frac{w_{F,i}^k / M_i}{\sum_{m=1}^N (w_{F,m}^k / M_m)} P_F^k \quad (6.7)$$

$$p_{P,i}^k = \frac{w_{P,i}^k / M_i}{\sum_{m=1}^N (w_{P,m}^k / M_m)} P_P^k \quad (6.8)$$

Permeanzen

Die Permeanz stammt aus Messungen (vgl. Abschn. 4.3) und wird in Abhängigkeit des ausgewählten Membranmaterials und Einsatzgemisches im Auslegungswerkzeug eingestellt. Den Messungen entsprechend, kann ein konstanter Wert oder eine Funktion für die Permeanz dabei hinterlegt sein:

$$Q_i^k = const \vee Q_i^k = f(w_{F,W}^k) \quad (6.9)$$

Das Permeanzverhalten kann auch aus zwei Funktionen ermittelt werden, die über einen Schwellwert als Umschaltbedingung verknüpft sind.

Eine Temperaturabhängigkeit wurde erwogen, da aber im Gegensatz zur Pervaporation oder Gaspermeation kein Freiheitsgrad bezüglich der Temperatur besteht und die Permeanzen bei verschiedenen Drücken keine Anpassungsparameter benötigen, kann darauf verzichtet werden.

In dieser Arbeit wird der Massenanteil des Wassers im Feed als Bezugsvariable für die Funktionen der Permeanz verwendet.

Membranfläche

Als Membranfläche einer Entität (z.B. Rohr oder Tasche im Kompartiment) wird eine Fläche hinterlegt, die mit der gewählten Membrangeometrie übereinstimmt. Zur Berechnung der Bilanzraum-Membranfläche wird diese mit der angegebenen Anzahl der Entitäten multipliziert:

$$A_{Mem}^k = A_{Ent} N_{Ent} \quad (6.10)$$

Partielle Massenstrombilanzen

Die partiellen Permeatströme werden in jedem Bilanzraum berechnet. Mit einer partiellen Komponentenbilanz wird der Retentatstrom daraus bestimmt. Dieser wird als Feedstrom im folgenden Bilanzraum verwendet:

$$0 = J_{F,i}^k - J_{P,i}^k - J_{R,i}^k \quad (6.11)$$

Annahmen

In den Experimenten konnte festgestellt werden, dass keine signifikanten Druckverluste im Retentatbereich der Module vorliegen. Der Druck wird daraufhin im Modell konstant belegt:

$$P_F = P_F^k \wedge P_F = P_R^k \quad (6.12)$$

Bei Bedarf kann der Retentatdruck allerdings auch individuell eingestellt werden. Der Iterationsalgorithmus bemerkt eine zahlenbelegte Zelle und benutzt diesen Wert zur weiteren Berechnung.

Der Permeatdruck kann in den Bilanzräumen individuell oder konstant eingestellt werden:

$$P_P = P_P^k \quad (6.13)$$

Wenn variierende Permeatdrücke innerhalb bestimmter Membrangeometrien vorhanden sind, kann dadurch ein Druckprofil vorgegeben werden.

Weitere Annahmen sind:

$$J_{R,Total}^{k-1} = J_{F,Total}^k \quad (6.14)$$

$$J_{R,Total}^k = J_{F,Total}^{k+1} \quad (6.15)$$

$$w_{R,i}^{k-1} = w_{F,i}^k \quad (6.16)$$

$$w_{R,i}^k = w_{F,i}^{k+1} \quad (6.17)$$

$$J_{R,Total}^{k=L} = J_{R,Total} \quad (6.18)$$

$$J_{F,Total} = J_{F,Total}^{k=1} \quad (6.19)$$

$$w_{R,i}^{k=L} = w_{R,i} \quad (6.20)$$

$$w_{F,i} = w_{F,i}^{k=1} \quad (6.21)$$

$$J_{P,Total} = \sum_{k=1}^L J_{P,Total}^k \quad (6.22)$$

BEZEICHNUNG	GLEICHUNGEN	DESIGNPARAMETER	UNBEKANNTE
Permeat-Partialmassenströme	6.1	$J_{P,i}^k, Q_i^k, A_{Mem}^k, p_{F,i}^k, p_{P,i}^k$	
Partielle Feed-Massenströme	6.2	$J_{F,Total}^k, w_{F,i}^k$	$J_{F,i}^k, J_{F,Total}^k, w_{F,i}^k$
Partielle Retentat-Massenströme	6.3		$J_{R,i}^k, J_{R,Total}^k, w_{R,i}^k$
Partielle Permeat-Massenströme	6.4		$J_{P,Total}^k, w_{P,i}^k$
Retentat-Summenbeziehungen	6.5		
Permeat-Summenbeziehungen	6.6		
Feed-Partialdrücke	6.7	P_F^k	P_F^k
Permeat-Partialdrücke	6.8	P_P^k	P_P^k
Permeanzen	6.9		
Membranflächen	6.10	A_{Ent}, N_{Ent}	A_{Ent}, N_{Ent}
Partielle Massenströmbilanzen	6.11		
		11	6
			17

Tabelle 6.1: Gleichungsübersicht zur Stoffbilanz

Übersicht zum Gleichungssystem der Stoffbilanz

Molare Massen bleiben bei der Aufstellung in Tabelle 6.1 unberücksichtigt und werden als vorgegebene Konstanten betrachtet.

Energiebilanz

Durch die Implementierung der vorgestellten Stoffbilanz in die proprietäre Modellierungsumgebung *CHEMCAD*[®], kann die Energiebilanz ebenfalls dazu berechnet werden. Die nötigen kalorischen Größen und Berechnungsmodelle sind im Programm enthalten. Die Energiebilanz kann nach der Berechnung der globalen Stoffströme aufgelöst werden (vgl. Abb. 6.7). Zielgröße ist dabei die globale Temperatur des Permeats. Als Berechnungsmodell wurde *Latent Heat* gewählt [17] [9]. In den Ausführungen soll nicht näher auf den

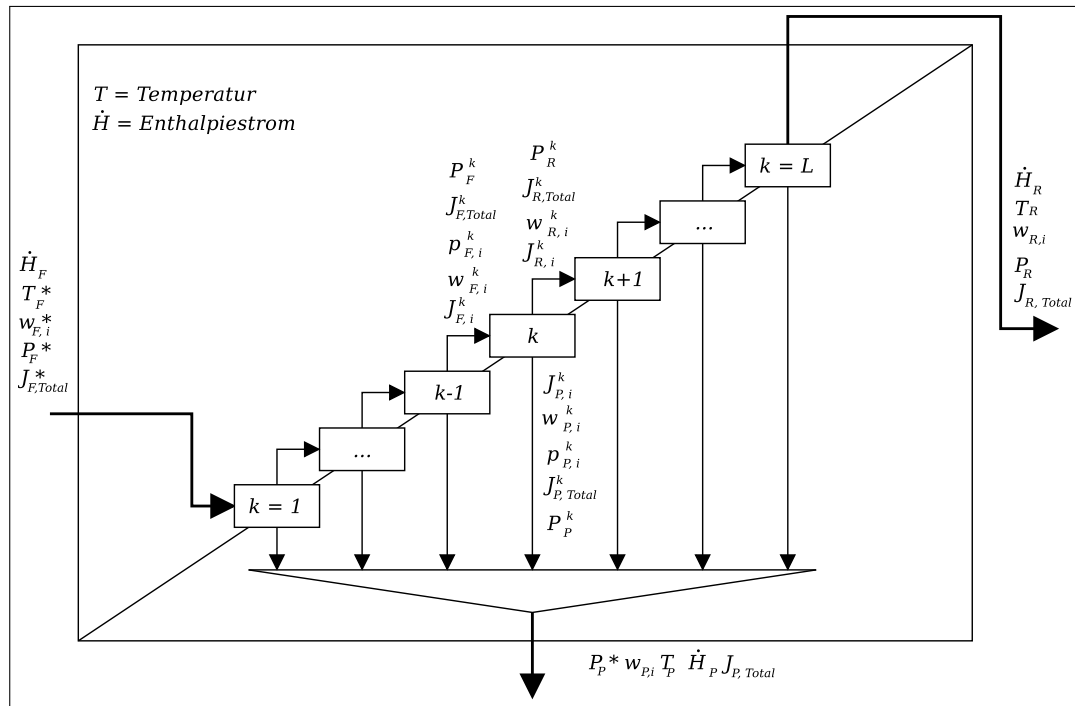


Abbildung 6.7: Systemverlassende Globalströme zur Energiebilanz

Algorithmus, mit dem dieses Gleichungssystem gelöst wird, eingegangen werden.

Globale Enthalpiestrombilanz

Die Bilanzgleichung bei einem Eingangsstrom und zwei Ausgangsströmen lautet:

$$\dot{H}_F - \dot{H}_R - \dot{H}_P = 0 \quad (6.23)$$

Sie wird zur Vereinfachung um das gesamte Membranmodul geschlossen. Durch die verstärkte Entwässerung in den ersten Membranabschnitten der seriellen Bilanzräume und den Bedingungen des VLE, bilden sich lokal unterschiedliche Temperaturverhältnisse.

Durch die Energiebilanz soll nur eine sich ergebende Globaltemperatur des Permeats bei der Entwässerung berechnet werden, damit der Effekt einer Kondensatfilmbildung veranschaulicht wird (vgl. Abschn. 6.4).

Enthalpieströme

Bei einem stationären Prozess im bestimmungsgemäßen Betrieb berechnen sich die Enthalpieströme aus dem Produkt der massenspezifischen Enthalpien mit den entsprechenden Massenströmen:

$$h_F J_{F, Total} = \dot{H}_F \quad (6.24)$$

$$h_R J_{R, Total} = \dot{H}_R \quad (6.25)$$

$$h_P J_{P, Total} = \dot{H}_P \quad (6.26)$$

Spezifische Enthalpien der Dampfgemische

Die spezifischen Enthalpien der Dampfgemische werden durch Summation der Komponenten berechnet:

$$h_F = \sum_{m=1}^N h_{F,m} \quad (6.27)$$

$$h_R = \sum_{m=1}^N h_{R,m} \quad (6.28)$$

$$h_P = \sum_{m=1}^N h_{P,m} \quad (6.29)$$

Massenspezifische Partialenthalpien

Die Berechnung der Enthalpie beginnt mit der Standardbildungsenthalpie bei Standardbedingungen¹ (vgl. Abb. 6.8: A). Davon wird die Verdampfungsenthalpie bei Standardbedingungen abgezogen. Dies ergibt die Bildungsenthalpie der Flüssigkeit bei Standardbedingungen² (vgl. Abb. 6.8: B). Mit $c_{p,i(l)}$ wird zur gewünschten Temperatur aufintegriert (vgl. Abb. 6.8: C). Bei einem Dampfstrom als gesuchte Größe, wird die Verdampfungsenthalpie bei entsprechender Temperatur wieder addiert. Der Stoff wird so in einen gasförmigen Zustand bei Siedetemperatur überführt (vgl. Abb. 6.8: D). Bei Überhitzung des Sattedampfes wird mit $c_{p,i(g)}$ aufintegriert zum überhitztem Zustand (vgl. Abb. 6.8: E). Die Verwendung des Wegs über die Flüssigkeit erlaubt eine Vernachlässigung der Druckabhängigkeit der Wärmekapazitäten bei nicht gegebener stoffspezifischer Druckkorrektur in der Funktion von $c_{p,i(g)}$.

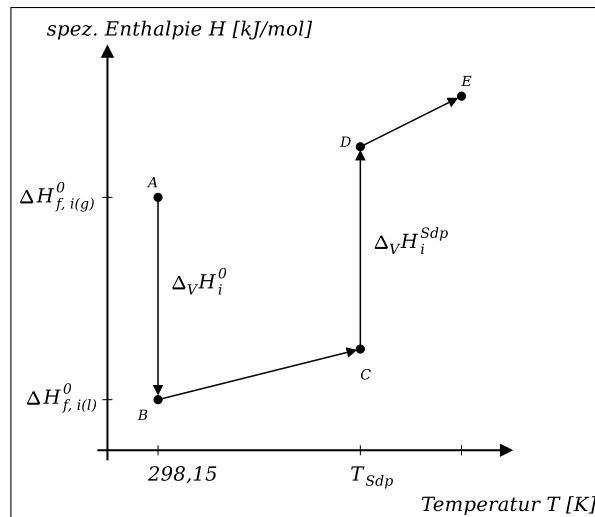


Abbildung 6.8: Enthalpieberechnung mit dem *Latent Heat*-Ansatz in CHEMCAD®

Daraus ergeben sich die folgenden Gleichungen:

$$h_{F,i} = \frac{1}{M_i} \left(\Delta H_{f,i(g)}^0 - \Delta_V H_i^0 + \int_{T^0}^{T_{Sdp}} c_{p,i(l)} dT + \Delta_V H_i^{Sdp} + \int_{T_{Sdp}}^{T_F} c_{p,i(g)} dT \right) \quad (6.30)$$

¹25 °C und 1.01325 bar

²Die Angabe der Standardbildungsenthalpie für Wasser kann auch im flüssigem Aggregatzustand gegeben sein, dann kann auf den Weg A → B verzichtet werden.

$$h_{R,i} = \frac{1}{M_i} \left(\Delta H_{f,i(g)}^0 - \Delta_V H_i^0 + \int_{T^0}^{T_{Sdp}} c_{p,i(l)} dT + \Delta_V H_i^{Sdp} + \int_{T_{Sdp}}^{T_R} c_{p,i(g)} dT \right) \quad (6.31)$$

$$h_{P,i} = \frac{1}{M_i} \left(\Delta H_{f,i(g)}^0 - \Delta_V H_i^0 + \int_{T^0}^{T_{Sdp}} c_{p,i(l)} dT + \Delta_V H_i^{Sdp} + \int_{T_{Sdp}}^{T_P} c_{p,i(g)} dT \right) \quad (6.32)$$

Spezifische Wärmekapazität des idealen Gases

Die Berechnung der spezifischen Wärmekapazität einer Komponente als ideales Gas erfolgt nach *DIPPR 107* [2]:

$$c_{p,i(g)} = A_i + B_i \left[\frac{(C_i/T)}{\sinh(C_i/T)} \right]^2 + D_i \left[\frac{(E_i/T)}{\cosh(E_i/T)} \right]^2 \quad (6.33)$$

Spezifische Wärmekapazität der Flüssigkeit

Die Berechnung der spezifischen Wärmekapazität einer Komponente als Flüssigkeit erfolgt nach *DIPPR 100* [2]:

$$c_{p,i(l)} = A_i + B_i T + C_i T^2 + D_i T^3 + E_i T^4 \quad (6.34)$$

Verdampfungsenthalpie

Die Berechnung der Verdampfungsenthalpie einer Komponente erfolgt nach *DIPPR 106* [2]:

$$\Delta_V H_i = A_i (1 - T_r)^{B_i + C_i T_r + D_i T_r^2 + E_i T_r^3} \quad (6.35)$$

Mit der reduzierten Temperatur:

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (6.36)$$

Annahmen

Die Annahme für einen isothermen Retentatbereich des Membranmoduls lautet:

$$T_F = T_R \wedge T_R \neq T_P \quad (6.37)$$

Diese Bedingung kann allerdings nur eingehalten werden, in dem hypothetischen Fall einer wärmeisolierenden Membrantrennschicht. Die Folge ist eine Abkühlung des Permeats durch Expansion nach Joule-Thomson (vgl. Abb. 6.16 bis 6.20). Die Temperaturniveaus müssen sich in der Realität durch die dünne, wärmeleitfähige Trennschicht angleichen. (vgl. Abschn. 5.1.4). Durch die geschlossene Enthalpiebilanz kann theoretisch nachgewiesen werden, dass sich der Retentatstrom entlang der Taulinie abreichert. Dem Gemisch wird retentatseitig ein metastabiler Zustand im Dampf-Flüssig-Gleichgewicht aufgeprägt. Für jeden Bilanzraum müsste die entsprechende Zusammensetzung im Phasengleichgewicht berücksichtigt werden, um ein exaktes Temperaturprofil an der retentatseitigen Membranoberfläche zu erhalten.

Die Parameter zu den *DIPPR*-Gleichungen befinden sich im Anhang (vgl. Tab. A.3 bis Tab. A.5).

Auflösung der Energiebilanz zur Bestimmung der Permeattemperatur

1. Die Auflösung der Energiebilanz erfolgt über den eingetragenen Enthalpiestrom des Feed. Dieser kann durch die Vorgabe von Massenstrom, Zusammensetzung, Temperatur und Druck berechnet werden.
2. Bei isotherm-isobarer Feed/Retentat-Stromführung und Kenntnis des Retentatmassenstroms, inkl. der Zusammensetzung aus der Stoffbilanz, lässt sich der Enthalpiestrom des Retentats ebenfalls berechnen.
3. Unter Voraussetzung eines stationären Prozesses und adiabater Bilanzraumgrenzen um das Modul entspricht die Differenz dieser Ströme dem Enthalpiestrom des Permeats.
4. Aus der Stoffbilanz ist die Zusammensetzung und der Massenstrom des Permeats bekannt. Außerdem ist der Druck des Permeats als Designgröße vorgegeben. Damit lässt sich die Temperatur des globalen Permeatstroms aus den kalorischen Gleichungen und einem thermodynamischem Modell (NRTL) ermitteln.

6.3 Simulationsalgorithmus

Nachfolgend wird die Aufbereitung des Modulnetzwerks und der Simulationsalgorithmus des Auslegungswerkzeugs beschrieben (vgl. Abschn. 6.1.2). Zunächst muss das u.U. kaskadierte Netzwerk mit Membranmodulen im Fließbildprogramm aufgestellt werden (vgl.

Abschn. 6.1.1). Dieses wird eingelesen in das *Excel*®-Simulationsprogramm und automatisch in diskrete Bilanzräume aufgeteilt, die jeweils eine Zeile der Exceltabelle einnehmen. Nach Eingabe aller wichtigen Daten in die Tabelle, kann die zeilenweise Berechnung der Permeanzen mit anschließender numerischer Berechnung der Permeatflüsse geschehen.

Mit dem Newton-Verfahren werden die nicht-linearen Gleichungen zur Permeatzusammensetzung approximativ durch lineare Annäherung an die richtige Nullstelle der Funktion gelöst. Dabei wird eine Näherungslösung ermittelt, deren Genauigkeit durch ein Abbruchkriterium begrenzt ist. Startet man das Newton-Verfahren zu weit weg von der Lösung kann es divergieren. Der Startwert muss deshalb günstig gewählt werden.

Erstellung der Tabelle des Bilanzraumnetzwerks

Nachdem das Membranmodul-Netzwerk mit dem Fließbildprogramm aufgestellt wurde, kann es in das Simulationsprogramm eingelesen werden. Dabei wird automatisch eine Nummerierung und Auflistung der Bilanzräume durchgeführt (vgl. Abb. 6.9).

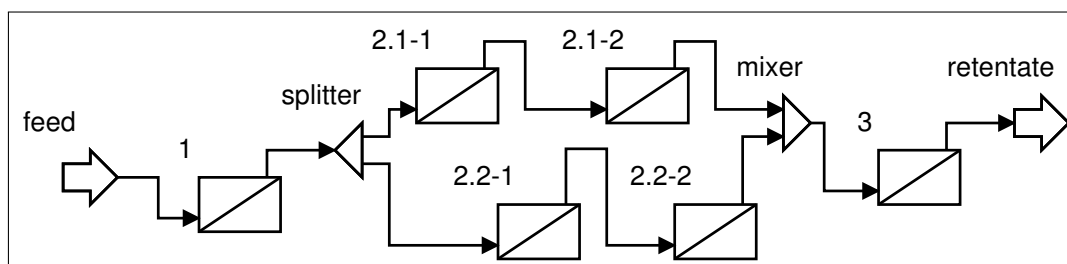


Abbildung 6.9: Automatisiert generierte Darstellung mit Bilanzraum-Nummerierung

Das erste Modul (oder geschlossenes Strangsystem) des Netzwerks beginnt mit Nummer Eins. Durch Bereiche mit mehreren Strängen, die mit einem Splitter aufgeteilt und mit einem zugehörigem Mixer am Ende des Bereichs zusammengeführt werden, entsteht eine Bilanzraumnummer die mit *.[Strang-Identifikationsnummer]-[laufender Modulnummer im Strang]* erweitert wird. Diese Subnetzwerke können beliebig verschachtelt werden. Die Modulidentifikationsnummern erweitern sich dementsprechend und werden nach Zusammenführung im nachfolgenden Modul wieder verkürzt. Der Identifikationsnummer wird einem Punkt folgend, die laufende Nummer des seriellen Bilanzraums im Modul angehängt. Auf diese Weise erhält jeder Bilanzraum des Netzwerks eine individuelle Identifikationsnummer (vgl. Abb. 6.10).

Die Bilanzräume werden der Reihe nach zeilenweise in das Simulationsprogramm geschrieben. Jede Zeile kann individuell mit allen Designgrößen und Parametern eingestellt werden. Dies bezieht sich auf unterschiedliche Membranen, Geometrien, Feeddrücke,

Permeatdrücke, etc. Als Hilfe bei der Initialisierung werden Größen sinnvoll zusammengefasst um sie gleichzeitig hinterlegen zu können. Es bleibt aber die Möglichkeit diese Voreinstellung zu überschreiben.

Abbildung 6.10 zeigt linksseitig die Spalte für die automatisiert erstellte Bilanzraumnummerierung. Die Spalten daneben zeigen die Membranfläche eines Bilanzraums (parallele Ent.), den Typ des Membranmaterials und die evtl. spezifizierbare Drainagevariante.

balance scope	parallel entities	membrane type	support struct
ident no.	number	naming	naming
1.1	8	08/025	optimized
1.2	8	08/025	optimized
1.3	8	08/025	optimized
1.4	8	08/025	optimized
2.1-1.1	1	HITK Zeolithe	optimized
2.1-1.2	1	HITK Zeolithe	optimized
2.1-2.1	1	HITK Zeolithe	optimized
2.1-2.2	1	HITK Zeolithe	optimized
2.1-2.3	1	HITK Zeolithe	optimized
2.1-2.4	1	HITK Zeolithe	optimized
2.1-2.5	1	HITK Zeolithe	optimized
2.1-2.6	1	HITK Zeolithe	optimized
2.2-1.1	1	HITK Zeolithe	optimized
2.2-1.2	1	HITK Zeolithe	optimized
2.2-2.1	1	HITK Zeolithe	optimized
2.2-2.2	1	HITK Zeolithe	optimized
2.2-2.3	1	HITK Zeolithe	optimized
2.2-2.4	1	HITK Zeolithe	optimized
2.2-2.5	1	HITK Zeolithe	optimized
2.2-2.6	1	HITK Zeolithe	optimized
3.1	5	08/063	optimized
3.2	5	08/063	optimized

Abbildung 6.10: Bilanzraum-Nummerierung in *Excel*[®] zu Abbildung 6.9

Die Pfeile für *inlet* und *outlet* begrenzen das einzulesende Bilanzraumnetzwerk (vgl. Abb. 6.9). Jeder Splitter benötigt einen korrespondierenden Mixer, in den die gleichen Stränge ein- und ausgehen. Eine Vernachlässigung dieser Regel führt zu Bypass-Strömungen, die durch den Berechnungsalgorithmus nicht aufgelöst werden können.

Das Splitten eines Stroms und das Mixen von Strömen kann durch die Bilanzraumnummerierung erkannt werden. So ist es möglich bei Unkenntnis der grafischen Darstellung das vollständige Netzwerk zu rekonstruieren.

In die Zellen der Bilanzraumzeilen nach einem Splitter oder Mixer werden die Bedingungen als einfache Excelformel mit Bezug auf die entsprechenden Bilanzräume zuvor eingetragen. Der jeweilige Bilanzraum nach einem Splitter erhält automatisch in der Feedstromzelle eine Gleichung, die eine Aufteilung auf die Stränge berücksichtigt. Nach

einem Mixer geschieht dasselbe für eine Zusammenführung. Das hat den Vorteil, dass der eigentliche VBA-Algorithmus damit nicht belastet wird. Die priorisiert berechneten Ergebnisse der Formeln werden eingetragen bevor sie durch den sukzessive arbeitenden Iterationsalgorithmus benötigt werden.

Sukzessive Berechnung der Bilanzraumtabelle

Nachdem die Tabelle des Bilanzraumnetzwerks automatisiert aufgestellt wurde und die nötigen Parameter und Designgrößen in die einzelnen Zeilen eingetragen sind, kann der Simulationsalgorithmus ausgeführt werden (vgl. Abb. 6.11). Zunächst schaltet er bestimmte Routinen in *Excel*® ab, z.B. die Aktualisierung der Tabelle während das Makro ausgeführt wird. Das spart erhebliche Rechenleistung und beschleunigt die Durchführung der Simulation. Danach kann mithilfe der ausgewählten Modulgeometrien und Anzahl der parallelen Entitäten, die Membranfläche jedes Bilanzraums bestimmt und in die Tabelle eingetragen werden.

Der vollständige Datensatz des ersten Bilanzraums wird nun in das VBA-Makro eingelesen und in einer Komponenten- bzw. Iterationsschleife berechnet. Die übergeordnete Bilanzraumschleife arbeitet sich zeilenweise durch die Daten bis der letzte Bilanzraum erreicht ist. Ein Fortschrittsbalken in *Excels*® Statusanzeige veranschaulicht den Bearbeitungsstand der Simulation.

Die Berechnung der partiellen Permeatflüsse beginnt mit der ersten Komponente des Dampfgemisches. Die Permeanz der jeweiligen Komponente wird mit der hinterlegten Funktion bzw. den Funktionen passend zur Feedzusammensetzung des Bilanzraums berechnet. Dieser Vorgang wird mit der Komponentenschleife aufgerufen, bis die letzte Komponentenpermeanz aufgestellt wurde.

Durch die zentrale Gleichung des Newton-Algorithmus (vgl. Gl. 6.38) werden die partiellen Permeatströme in einem Gleichungssystem nun mit der Iterationsschleife ermittelt. Die daraus resultierenden Retentatströme werden daraufhin als Feedströme in den nächsten Bilanzraum eingetragen.

Ist der letzte Bilanzraum erreicht, tritt der Algorithmus aus der Schleife aus und ermittelt in einer globalen Bilanz die austretenden Ströme des Moduls. Außerdem wird die Ausgabemaske mit allen wichtigen Daten für eine übersichtliche Präsentation erzeugt. In *Excel*® werden nun alle Routinen, die aus Performancegründen abgeschaltet wurden, wieder aktiviert. Damit ist die Simulation beendet. Wenn erwünscht kann das initiale Fließbild mit den globalen Daten der Stoffströme erweitert werden. Dies vereinfacht die Vorbereitung bei einer Präsentation der Ergebnisse (vgl. Abb. 6.13).

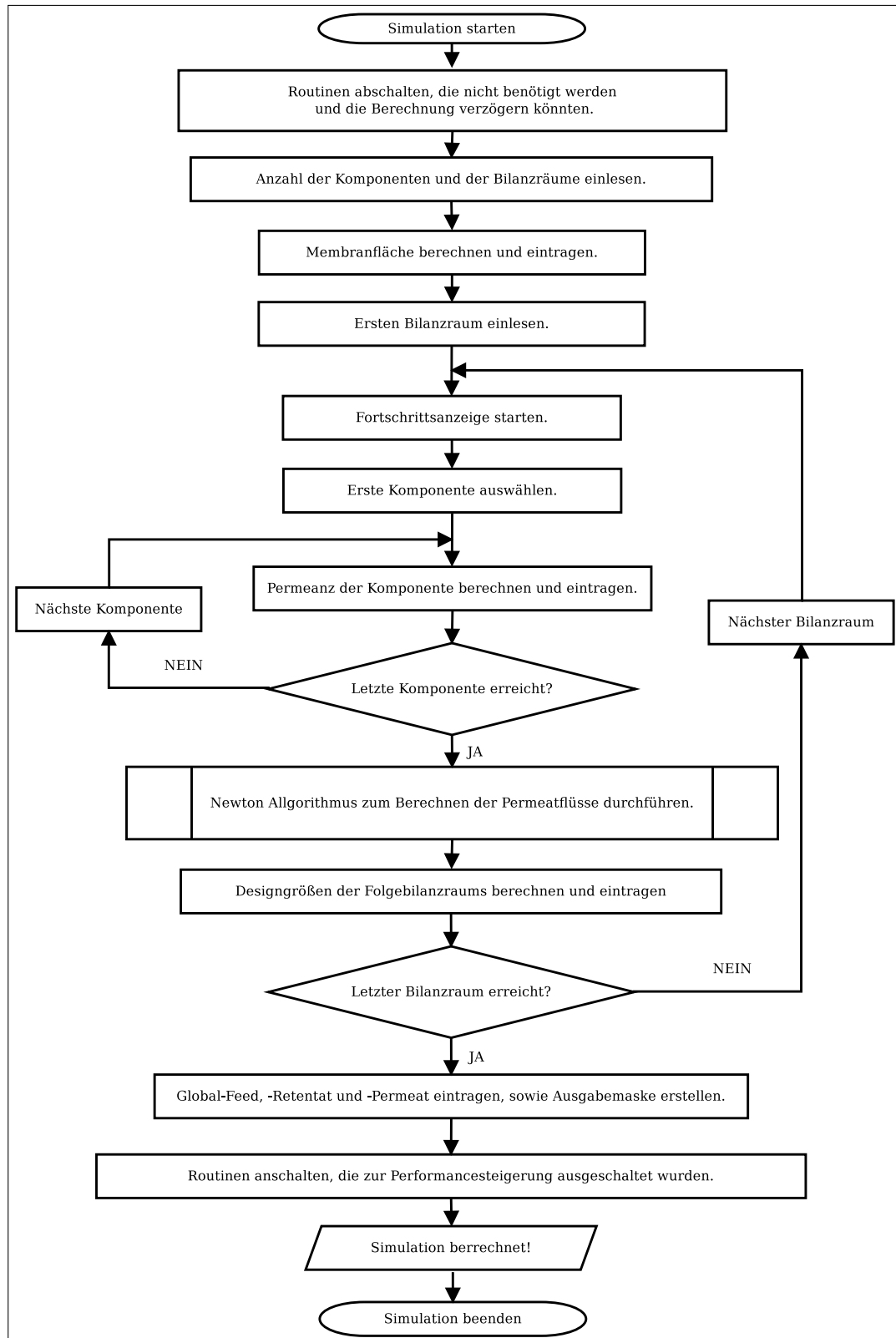


Abbildung 6.11: Programmablaufplan der Simulation

Zentrale Gleichungen für den Newton-Algorithmus

Durch die Annahme des Orthogonalstroms (vgl. Abb. 2.6(d)) mit freiem Abfluss, vereinfacht sich die Berechnung des Permeatstroms. Die permeatbezogenen Terme der zentralen Gleichung für den numerischen Algorithmus sind unabhängig von den Nachbarbilanzräumen auf- und abwärts der Bilanzraumkaskade. Allerdings entsteht für die gesuchte Größe im Nenner des Quotienten, durch Erweiterung der Gleichung zur Gleichnamigkeit der Terme, eine nicht-lineare Abhängigkeit. Daraus folgt eine algebraische, nicht-lineare Gleichung, die mit dem Newton-Algorithmus gelöst werden kann.

Folgende zentrale Gleichung muss vom Newton-Algorithmus gelöst werden [10]:

$$x_{P,i}^k - \frac{Q_i^k(P_F^k x_{F,i}^k - P_P^k x_{P,i}^k)}{\sum_{m=1}^N Q_m^k(P_F^k x_{F,m}^k - P_P^k x_{P,m}^k)} = 0 \quad (6.38)$$

Es kann ein Gleichungssystem aus nicht-linearen Gleichungen aufgestellt werden mit $N - 1$ unabhängigen algebraischen Gleichungen des Typs 6.38 [10]. Diese Gleichungen können jeweils durch ein Newton-Verfahren für jeden Bilanzraum gelöst werden. Das System konvergiert schnell und zuverlässig, da der jeweils gesuchte Wert nur in den Grenzen $0 < x_{P,i}^k < 1$ zugelassen wird.

Der initiale Startwert für das Newton-Verfahren kann aus den zuvor berechneten Permeatanteilen des Bilanzraums $k - 1$ entnommen werden. Für $k = 1$ kann dieser Startwert aus Gleichung 6.39 berechnet werden [16]:

$$x_{P,i}^k = \frac{Q_i^k x_{F,i}^k}{\sum_{m=1}^N Q_m^k x_{F,m}^k} \quad (6.39)$$

Dieser Startwert stellt eine Lösung für Gleichung 6.38 dar, wenn das Verhältnis von Feeddruck zu Permeatdruck wesentlich größer als die Selektivität ist. Also eine durch die Selektivität limitierte Trennung vorliegt. Der Fall, dass der Partialdruck jeder Komponente im Feed kleiner als der Partialdruck im Permeat ist, braucht hierbei nicht mehr berücksichtigt werden, da dieser nicht zu Beginn auftreten kann. Dafür würden andere Startbedingungen benötigt [10].

Auf die Umsetzung des Newton-Algorithmus soll hier nicht näher eingegangen werden. Die Prozedur ist dazu im Quellcode des Exelmakros einsehbar.

6.4 Beispiele für Prozessmodellsimulationen

Die Diskussion der folgenden Beispiele soll allgemeine Anwendungsmöglichkeiten des Auslegungswerkzeugs und die Ergebnisse der Simulationen zur Abkühlung des Permeats zeigen.

Allgemeine Anwendungsbeispiele

Das Auslegungswerkzeug ermöglicht Simulationen mit einem hohen Variationsgrad. Die freien Parameter und Designgrößen jedes Bilanzraums lassen sich individuell einstellen. Dies ermöglicht eine Betrachtung der Auswirkungen durch Sensitivitätsanalysen.

Das Membranmaterial kann verändert werden, um im Verlauf der Abreicherung die Selektivität zu variieren. Z.b. kann es interessant sein zu untersuchen, ob bei Beginn der Abreicherungsstrecke durchlässigere Membranen mit geringerer Selektivität verwendet werden oder die Bestückung eher umgekehrt erfolgen sollte.

Die Membranflächen der seriellen Kompartimente lassen sich berechnen um die Strömungsgeschwindigkeit des Retentats konstant zu halten.

Druckverlustcharakteristiken lassen sich durch die frei einstellbaren Permeatdrücke jedes Bilanzraums aufprägen. Dabei wäre vorstellbar, Messwerte aus Druckverlustmessungen einzupflegen und als Stützstellen für eine semi-empirische Druckverlustkorrelation zu verwenden. Die Permeanzen der Technikum-Experimente liessen sich dadurch verwenden, um in Simulationen die Ergebnisse den Pilotversuchen anzupassen.

Verschiedene Membran- und Modultypen lassen sich mit dem Auslegungswerkzeug kombinieren. Bei der Entwicklung einer Industrieanlage im Pilotmaßstab zur ABE-Entwässerung, konnte diese Möglichkeit erfolgreich genutzt werden.

Die Sensitivitätsanalysen lassen sich besonders zeitnah durchführen wenn parallele Stränge mit den Variationen von Parametern oder Designgrößen in derselben Simulation ausgeführt werden.

Mit dem proprietären Modell lassen sich Verschaltungen simulieren, die mit dem Auslegungswerkzeug nicht möglich sind (vgl. Abschn. 6.1.3). Zu nennen sind Spülströme und Verschaltungen des Permeats mit Abtriebskaskaden. Darüberhinaus ist eine Energiebilanz enthalten.

Ein Modul

Als einfaches Beispiel dient die Simulation mit einem Modul. Abbildung 6.12 zeigt ein automatisiert generiertes Fließbild mit den Informationen zu wichtigen Parametern aus der Simulation. Die angegebenen Daten können ergänzt oder reduziert werden. Zunächst erschien Zusammensetzung, Temperatur, Druck und Massenströme sinnvoll. Interessant wären darüberhinaus die Parameter zum Modul, z.B. Anzahl der Taschen, Anzahl der Kompartimente, Membranfläche, etc. Diese lassen sich leicht durch die offene Programmierung einpflegen. Abbildung 6.12 zeigt die Berechnung für ein quaternäres

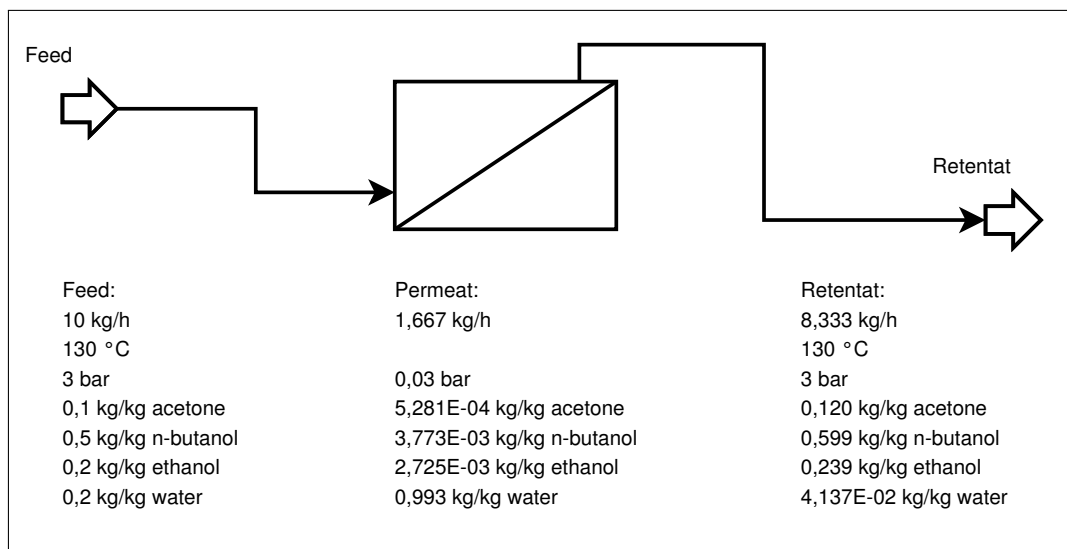


Abbildung 6.12: Membranmodul mit generierter Darstellung des Simulationsergebnisses

Gemisch. Die Mischung aus Aceton, Butanol, Ethanol und Wasser entsteht bei der Butanol-Produktion. Die Permeanzen für die Simulation stammen aus Experimenten für den Bau einer Hybridanlage zur Dehydrierung dieses Gemisches.

Membrannetzwerk

Bei der Simulation für ein Projekt zur Biobutanol-Produktion wurde ein Membranverfahren mit dem Auslegungswerkzeug berechnet und pilotiert, das über sieben parallele Stränge verfügt (vgl. Abb. 6.13). Vor dem Bau der Pilotanlage wurde eine voll automatisierte Technikumanalage entwickelt, die über einen längeren Zeitraum Messdaten zur Berechnung der Permeanzen aufnahm. Die Erfahrungen beim Bau beider Anlagen und der Anwendung des Auslegungswerkzeugs sind in diese Arbeit miteingeflossen.

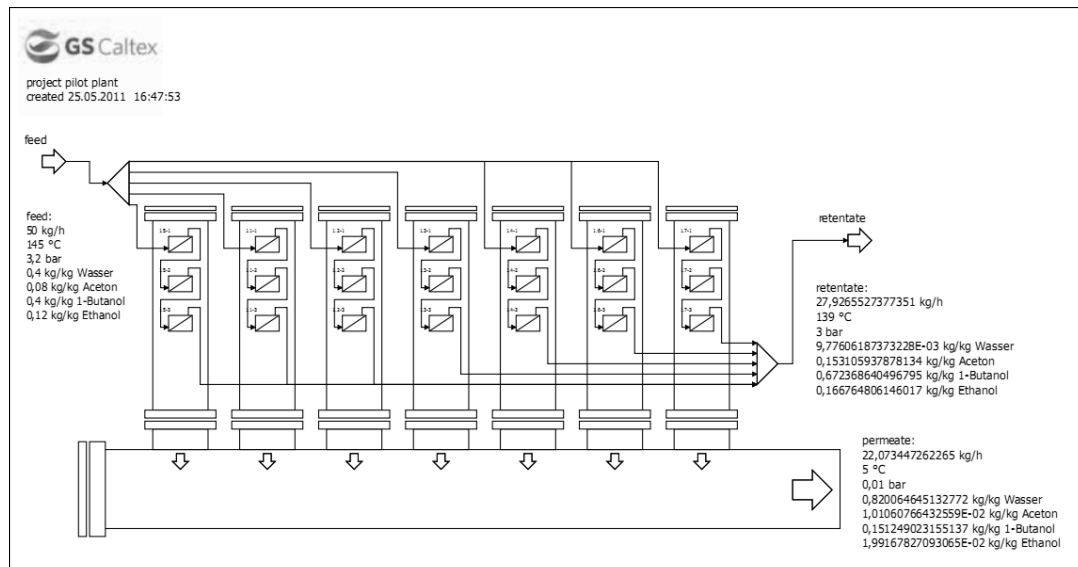


Abbildung 6.13: Simulationsergebniss einer mehrsträngigen Dampfpermeation

Jeder Strang besitzt zu Beginn ein Hohlfadenmodul und zwei nachfolgende Zeolith-Rohrmembranen. Die drei Membranen sind in Reihe geschaltet. Das Hohlfadenmodul zu Beginn war erforderlich, um eine Vorentwässerung zu leisten, da der Wasseranteil des Feedstroms die Maximalspezifikation der Zeolithmembranen überschreiten konnte. Die mehrsträngige Dampfpermeation ist mit einer Rektifikation zu einer Hybridanlage verbunden worden. Dabei war nicht klar welche Brüdenströme mit welcher Zusammensetzung in die Membraneinheit fließen würden. Aus diesem Grund können die einzelnen Stränge während des Betriebs durch Schmetterlingsventile zu- und abgeschaltet werden. Die Anlage besitzt also eine im Betrieb variable Membranfläche. Die Pilotanlage wurde auch mit der Möglichkeit fertiggestellt Taschemmodule aufnehmen zu können.

Die skizzierte Darstellung der Anlage in Abbildung 6.13 wurde vor der Simulation gezeichnet. Die Ergebnisse der Simulation und das Firmenlogo, konnten automatisiert an den passenden Stellen in der Zeichnung durch das Auslegungswerkzeug eingefügt werden.

Sensitivitätsanalysen

Mit dem Auslegungswerkzeug können Sensitivitätsanalysen durchgeführt werden, d.h. zur Optimierung des Prozesses können bestimmte Variablen in Abhängigkeit anderer veränderlicher Größen durch Variation und mehrfach ausgeführte Simulationen untersucht werden. Minima bzw. Maxima können dadurch, z.B. mittels Überlagerung der Simulationsergebnisse, ermittelt werden. Alle Daten die mit der Simulation in den einzelnen Bilanzräumen erzeugt werden, können mit den Möglichkeiten eines Tabellenkalkulationsprogramms ohne umständliche Konvertierung direkt durch Kurven visualisiert werden.

Abbildung 6.14 zeigt die Membranfläche und die benötigte Permeatkondensattemperatur in Abhängigkeit des Permeatdrucks. Anzumerken ist hierbei, dass die dargestellte Grafik nur als Beispiel dient und nicht aus Ergebnissen dieser Arbeit erstellt wurde [7]. Trotzdem lässt sich hier schnell der Nutzen des Auslegungswerkzeug für die Optimierung bestehender oder Dimensionierung neuer Anlagen erkennen.

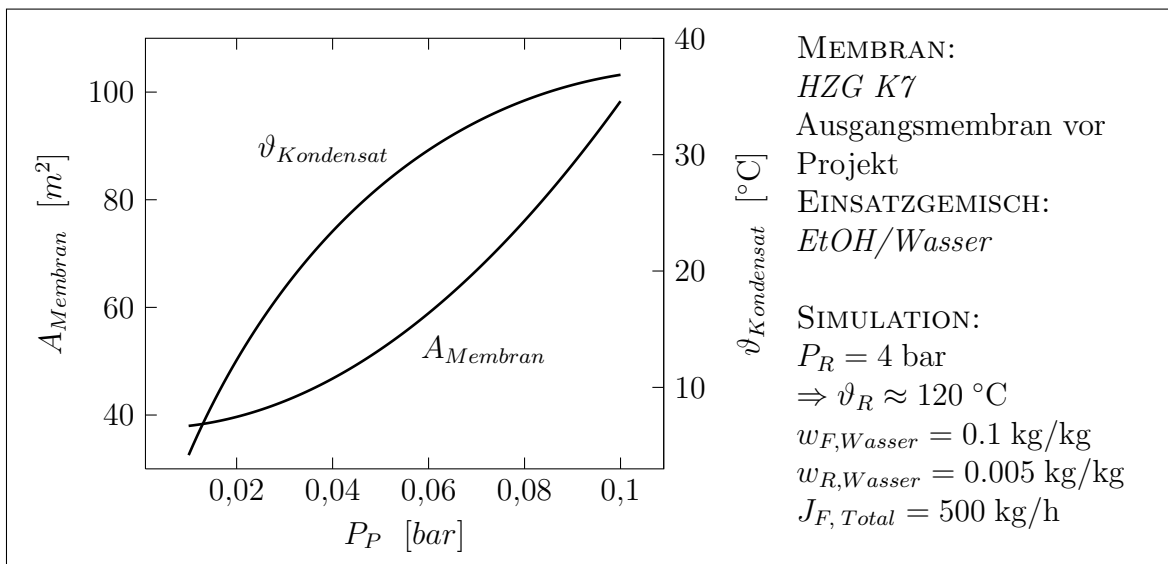


Abbildung 6.14: Membranfläche und Kondensattemperatur des Permeats [7]

Steigender Permeatdruck ermöglicht eine höhere und damit durch gekühltes Wasser erzeugte Kondensattemperatur des Permeats. Die Nutzung von Kühlwasser statt Kältemittel ist deutlich kostengünstiger. Durch die verringerten Triebkräfte wird allerdings eine vergrößerte Membranfläche nötig. Das Optimum lässt sich durch Simulationen des Auslegungswerkzeugs ermitteln. Ergänzen ließe sich der Kurvensatz durch Investitionskosten für das Vakuumsystem und die nötigen Membranmodule zur Findung eines ökonomischen Optimums. Diese monetären Daten liessen sich problemlos in das

bestehende Auslegungswerkzeug durch entsprechende Indizes integrieren.

Abbildung 6.15 zeigt die Abhängigkeit der Membranfläche und des Siedepunkts vom Feeddruck. Die benötigte Membranfläche steigt exponentiell mit sinkendem Druck, da

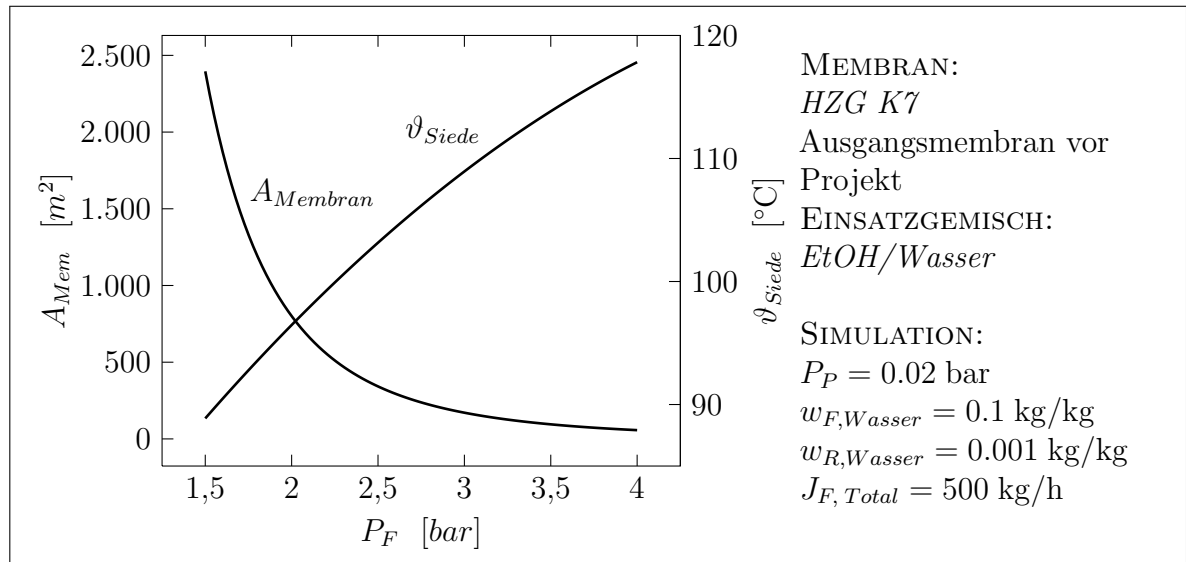


Abbildung 6.15: Membranfläche und Siedetemperatur des Feed [7]

die Triebkraft kleiner für niedrige Drücke wird. Allerdings steigen die Betriebskosten bei erhöhter Siedetemperatur. Auch hier kann eine Sensitivitätsanalyse zur Findung des Optimums beitragen.

Temperaturabsenkung des Permeats

Durch die Kombination von Stoffbilanz und Energiebilanz, zusammen mit den nötigen kalorischen Daten aus einer Stoffdatenbank, kann unter den beschriebenen Umständen die Abnahme der Permeattemperatur ermittelt werden (vgl. Abschn. 6.1.3 und Abschn. 6.2).

Bei den verwendeten Einsatzgemischen entsteht eine Temperaturdifferenz von 5 °C bis 10 °C (vgl. Abb. 6.16 bis 6.20). Die Temperaturabnahme ist besonders groß für EtOH. Die Simulationen erhärten die getroffenen Annahmen aus Kapitel 5. Durch den Joule-Thomson-Effekt muss sich das Permeat abkühlen. Dies führt zwangsläufig zur Kondensation des Retentats an der Membranoberfläche. Dieser Effekt konnte qualitativ bei allen Experimenten nachvollzogen werden.

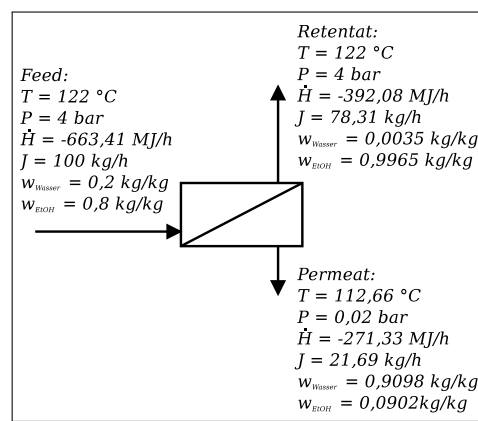


Abbildung 6.16: Theoretische Abkühlung des Permeats mit EtOH / Wasser

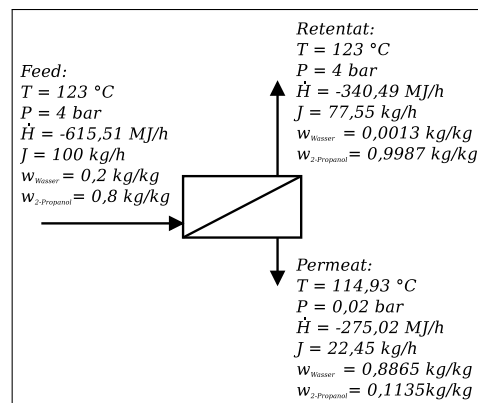


Abbildung 6.17: Theoretische Abkühlung des Permeats mit IPA / Wasser

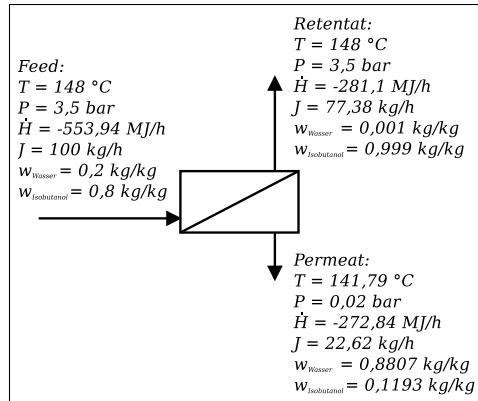


Abbildung 6.18: Theoretische Abkühlung des Permeats mit I-BuOH / Wasser

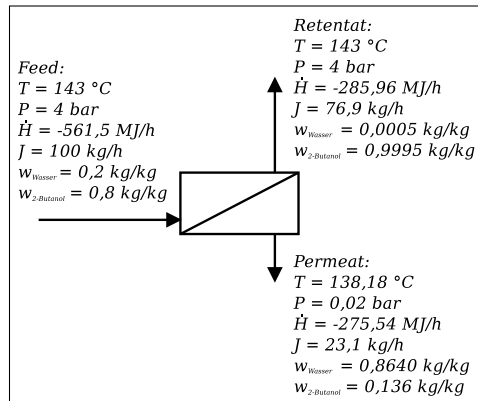


Abbildung 6.19: Theoretische Abkühlung des Permeats mit 2-BuOH / Wasser

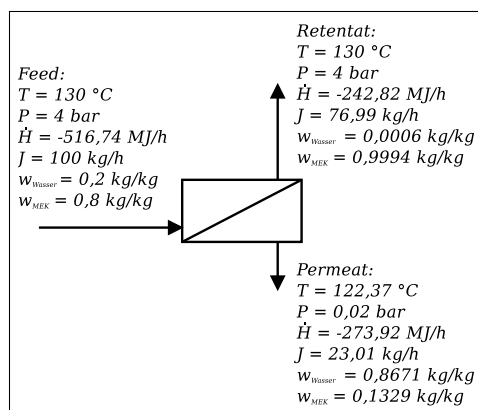


Abbildung 6.20: Theoretische Abkühlung des Permeats mit MEK / Wasser

7 Zusammenfassung, Fazit und Ausblick

ENTWICKLUNGSZIELE dieser Arbeit waren es, eine Dampfpermeationsmembran, deren Herstellung, das dazugehörige Membranmodul sowie die verfahrenstechnische Auslegung für Dampfpermeationsprozesse in der Industrie zu optimieren. Diese Herausforderungen wurden in drei aufeinander abgestimmten Projektabschnitten bearbeitet:

- Verbesserung einer Komposit-Membran für die Dampfpermeation
- Parameter- und Werkstoffanalyse an einem Membrantaschenmodul
- Entwicklung eines Auslegungswerkzeugs für Dampfpermeationsanlagen

Gemeinsam stellen die erarbeiteten Ergebnisse ein Technologiepaket für den Transfer in die Industrie dar.

Zusammenfassung und Fazit

Verbesserung einer Komposit-Membran: Am *HZG* wurde vor diesem Projekt eine hydrophile organische Flachmembran entwickelt. Die Trennschicht basiert auf PVA, welches durch die Vernetzung mit anorganischen Komponenten stabilisiert wurde. Im Vergleich zu Konkurrenzmembranen ergab sich allerdings eine unterdurchschnittliche Performance und Haltbarkeit.

Daraufhin wurde diese Membran überarbeitet. In einer ersten Optimierungsstufe wurde das Vliesmaterial ausgetauscht, sodass durch die thermische Behandlung während der Produktion und in der Anwendung keine Verwerfungen mehr entstanden sind. Eine Vorbehandlung durch Temperung wurde dadurch unnötig. Die Verwerfungen führten zu Faltenbildung bzw. Materialspannungen im Betrieb und damit u.a. zu verringerter Haltbarkeit der Membran. Um durch ausreichende Dimensionsstabilität ein faltenfreies Ziehen der Membran in gleichbleibender Qualität

zu ermöglichen, sollte das Flächengewicht des Vliesmaterials um mindestens 50 % erhöht werden. Außerdem sollte die Fasereinbindung verbessert werden, um die Gefahr von Defekten durch abstehende oder sich im Beschichtungsprozess ablösende Fasern zu verringern.

Nach dem Vlies-Austausch konnten Fortschritte bei der Auflaminierung einer PAN-Trägerschicht mit einer gleichmäßigen Porenverteilung auf nicht vorbehandeltes PPS-Vlies des neuen Typs gemacht werden. Die nun isotrop-poröse Trägerstruktur für die aktive Schicht, konnte Kompaktierungen durch Erweichung des Werkstoffs bei Betriebsbedingungen minimieren.

Die thermische, mechanische und chemische Beständigkeit der anschließend aufgetragenen Trennschicht wurde durch die, vor diesem Projekt entwickelte, thermische Vernetzung des PVA mit Titandioxid unter Stickstoffatmosphäre verbessert. Für deren Herstellung wurde außerdem einfacher handhabbares, wasserlösliches Polymilchsäuretitanat verwendet. Um eine fehlstellenfreie Membran zu erhalten musste eine Dreifachbeschichtung aufgebracht werden. Durch diese Mehrfachbeschichtung konnten Schwachstellen bei der Herstellung ausgeglichen und die Haltbarkeit erhöht werden. Die Anzahl der Beschichtungslagen kann eventuell reduziert werden bei verbesserter Fasereinbindung im Vlies.

Die Trennschicht konnte mit einer silikonbasierten Schutzschicht gegen mechanische Abrasion versehen werden. Diese Abrasionsschutzschicht löste sich allerdings teilweise wieder. Entsprechende Gegenmaßnahmen wurden entwickelt und führten zu einer einwandfreien Haftung.

Ein wesentlicher Fortschritt bei der optimierten Membranherstellung war, dass vorher notwendige, separate Temperaturbehandlungsschritte zu einem einzigen Schritt zusammengefasst werden konnten. Es wurde eine Herstellungsvorschrift für eine, im technischen Maßstab reproduzierbare, Komposit-Membran der optimierten Generation entwickelt.

Messreihen wurden benötigt um die Membraneigenschaften abzuschätzen, eine gleichbleibende Qualität zu gewährleisten und das Auslegungswerkzeug mit Daten zu versehen. Einzelne Rundstanzlinge der Membran wurden den sukzessive modifizierten Membranchargen entnommen und mithilfe einer Dampfpermeationsanlage im Technikumaßstab und einer Pervaporationsanlage im Labormaßstab durch Permeatfluß und Permeatzusammensetzung bei stationären Prozeßparametern charakterisiert. Die Designparameter wurden in den Untersuchungen variiert,

um das Verhalten und die optimalen Betriebsbedingungen zu ermitteln.

Probleme bezüglich der Membranstabilität wurden in den einzelnen Optimierungsstufen der Membran durch die Experimente erkannt und daraufhin beseitigt. Ein sehr wichtiges Kriterium war die Haltbarkeit der Membran. Die Permeanz und damit der Permeatstrom wurde diesem Aspekt untergeordnet. In den Untersuchungen stellte sich heraus, dass die Mehrfachbeschichtung bzw. Anhebung der Gesamtschichtdicke zur Verringerung der Permeanz führte, aber die Zielkriterien eingehalten werden konnten. Ein Hochskalieren des Permeatstroms durch zusätzliche Membrantaschen wäre in der industriellen Anwendung ein geringeres Problem als eine erhöhte Ausfallwahrscheinlichkeit.

Der Schwerpunkt des Projekts lag auf der Entwässerung von EtOH. Darüberhinaus sind weitere Lösungsmittel, die für eine Entwässerung in der Industrie relevant sind, in Experimenten untersucht worden. Datensätze für die Dampfpermeation wurden mit folgenden Stoffsystemen ermittelt:

- EtOH / Wasser
- Rohethanoldestillat
- IPA / Wasser
- I-BuOH / Wasser
- 2-BuOH / Wasser
- MEK / Wasser

Die Membran erwies sich als langzeitstabil gegen die verwendeten organischen Lösungsmittel und die im Rohethanoldestillat enthaltenen Spuren aggressiver Komponenten, wie Aldehyde, Acetate und Essigsäure (vgl. Abb. A.4). Die Beständigkeit konnte bei Temperaturen von bis zu 140 °C und 0,2 kg/kg Wasser im Feedstrom bei einem Batch-Experiment nachgewiesen werden. Die Maximalbelastung durch hohe Wasseranteile sollte noch in Langzeitversuchen untersucht werden.

Für alle Gemische ist ein effizientes Entwässerungsverfahren bei relativ hohen Flüssen zu erwarten. Permeatstromdichten von mindestens 10 kg/(m² h) bei 4 bar und 120 °C, gemessen bei einem Feedwassergehalt von 0,15 kg/kg, konnten erreicht werden. Für die Gemische MEK / Wasser und I-BuOH / Wasser waren die Permeatstromdichten geringfügig niedriger.

Über 0,05 kg/kg Wasser im Feedstrom ist die Permeatstromdichte wesentlich höher als bei den exemplarisch angeführten Konkurrenzmembranen. Bei 0,15 kg/kg Was-

ser im Feedstrom ist die Permeatstromdichte mit $25 \text{ kg}/(\text{m}^2 \text{ h})$ ca. zweimal so hoch wie bei industriellen Zeolith-Membranen. Obwohl unterhalb von $0,05 \text{ kg/kg}$ Wasseranteil im Feedstrom, der Wasseranteil im Permeatstrom ($0,9 \text{ kg/kg}$ bei $0,01 \text{ kg/kg}$) geringer ist als bei anorganischen Membranbeispielen mit $0,97 \text{ kg/kg}$ bei $0,01 \text{ kg/kg}$, führen die geringeren Herstellungskosten und die hohe Packungsdichte der Taschenmembran zu einer Kompensation dieses nachteiligen Effekts. Diese Ergebnisse wurden erzielt bei 120°C , 4 bar Feeddruck und 0,02 bar Permeatdruck.

Die optimierte Membran kann einfach im industriellen Maßstab produziert werden. Während des Produktionsprozesses ist es sehr leicht die Eigenschaften des Materials hinsichtlich Selektivität und Durchlässigkeit an Trennaufgaben anzupassen.

Die Untersuchungen lassen erwarten, dass die Membran auch für andere Trennaufgaben, neben den genannten Stoffsystemen, mit evtl. höherer Zahl an Komponenten verwendet werden kann.

Es ist gelungen eine temperaturstabile, polymerbasierte Membran für die Entwässerung organischer Flüssigkeiten weiterzuentwickeln und reproduzierbar im technischen Maßstab herzustellen.

Parameter- und Werkstoffanalyse: Die Flachmembran kann als Membrantasche konfektioniert werden deren Funktionsfähigkeit grundsätzlich in Pilotversuchen vor diesem Projekt nachgewiesen wurde. Ebenfalls wurden am *HZG* in den vorangehenden Jahren Taschenmembranmodule einer Länge von $0,49 \text{ m}$ bis $1,25 \text{ m}$, einem Durchmesser von $0,31 \text{ m}$ und einer hohen Packungsdichte bei geringem Retentatdruckverlust entwickelt. Die Module können mit bis zu 184 Membrantaschen bestückt werden, das entspricht einer aktiven Membranfläche von ca. 22 m^2 . Die Konstruktion erlaubt eine einfache Wartung und einen einfachen Austausch der Taschen.

Bei der Ausgangsbestückung der Module mit Membrantaschen mussten Stahlscheiben in die Taschen eingebracht werden. Diese sollten die Taschen versteifen und Berührungen der Aussenflächen miteinander bzw. deren Eigenbewegung verhindern. Die Konfektionierung mit Stahlscheiben führte zu Beschädigungen durch Spannungen des Membranmaterials. Am Schweissrand riss die Taschenmembran nicht selten auf. Zusätzlich verringerten sie das freie Permeatvolumen und behinderten damit die Abfuhr des Permeats.

Abhilfe schaffte eine zusätzlich aufgebrachte Silikonbeschichtung als Abrasionsschutzschicht. Sie ermöglichte die Verwendung von Retentatspacern. Damit konnte die sensible Trennschicht der Membrantaschen geschützt werden, sodass eine Berührung mit den Retentatspacern keine mechanische Beschädigung hervorruft. Als Werkstoff für die Retentatspacer konnte PEEK und PPS eingesetzt werden. Bzgl. der aggressiven Hydrolyse erwiesen sich die PEEK-Spacer als besonders resistent. Es sollte allerdings über eine geeignete Spacerstruktur nachgedacht werden, da sich Gewebe nicht bewährt haben. Extrudierte Strukturen würden ihre Integrität besser erhalten.

Mit den neuartig konfektionierten Membrantaschen wurden Experimente in der Dampfpermeation-Pilotanlage durchgeführt. Dazu wurden Eintaschenmodule und Einkompartimentmodule in Versuchsreihen gefahren. Die Versuche sollten zeigen, ob das Hochskalieren aus den Experimenten mit Rundstanzlingen einfach möglich ist und sie sollten die Haltbarkeit der Gesamtentwicklung in Langzeit-Experimenten validieren.

Die Membran hat ein konstantes Einsatzverhalten bei Drücken von bis zu 7 bar und Temperaturen von bis zu 140 °C für einen Zeitraum von ca. zwei Monaten gezeigt. Allerdings konnten die, in den Laborversuchen gemessenen, Permeatmassentromdichten von größer 10 kg/(m² h), bei einem Wassergehalt im Zulauf von 0,15 kg/kg in der Pilotanlage, nicht gemessen werden.

Die Permeatströme wichen erheblich von den erwarteten Mengen ab. Die Verluste betrugen bis zu 50 %. Nach langwierigen Ausschlussuntersuchungen vermuteter Ursachen, konnte die Problematik mit dem permeatseitigem Druckverlust der Membrantaschen erklärt werden. Die Trägerstruktur der Komposit-Membran konnte nicht an den Verlusten beteiligt sein, da derselbe Effekt die Technikumversuche an den Stanzlingen beeinflusst hätte. Der gesamte innere Aufbau der Taschen musste zu den Verlusten führen.

Der Drainagering der Membrantasche und die Durchtrittsfläche des Drainagerings wurden daraufhin vergrößert, um die Permeatwege zu weiten. Außerdem konnte ein feiner strukturierter Übergang vom Vlies zum Spacergewebe in der Tasche, den flächenspezifischen Permeatstrom verbessern. Die permeatseitigen Druckverluste konnten deutlich verringert und so eine höhere Effizienz erreicht werden.

Im Betrieb, speziell mit dem Taschenmodul, konnte festgestellt werden, dass sich Sattdampf mit Kondensatanteilen unabhängig von der Eingangstemperatur bildete.

Leichte Überhitzung, verstärkte Modulisolierung und Heizmantel konnten dies nicht verhindern. Die Beobachtung konnte auch bei anderen Membrantypen in der Dampfpermeation festgestellt werden. Für eine Verbesserung des Prozesses mit dem Taschenmodul ist die Notwendigkeit einer Kondensatabfuhr untersucht worden. Ein Taschenmembranmodul wurde mit Kondensatauslässen versehen. Pilotversuche zur Abschätzung der Modulmodifikationen wurden durchgeführt. Die Kondensatabfuhr wurde aber wieder verworfen. Als einfache Lösung des Kondensatproblems konnte das Modul senkrecht mit dem Ausgang nach unten gestellt werden, damit der Sattedampf die Kondensatphase austrägt.

Als Grund für die zweiphasige Strömung konnte im Rahmen dieser Arbeit ein bisher nicht berücksichtigter Aspekt der Dampfpermeation identifiziert werden. Die Hypothese einer Filmkondensation auf der retentatseitigen Membranoberfläche durch den Joule-Thomson-Effekt konnte aufgestellt werden. Dabei kühlt das Permeat die trennschichtnahe Retentatlaminarströmung auf ihre Tautemperatur.

Entwicklung eines Auslegungswerkzeugs: Für die Simulation von Dampfpermeationsverfahren wurde eine Modellierungsumgebung entwickelt, die ein Modell zur benutzerfreundlichen und schnellen Berechnung von Anlagenvorhaben beinhaltet. Dies stellt gerade für kleine und mittelständische Unternehmen eine wichtige Voraussetzung für die Anwendung der Technologie dar.

Erfahrungen aus diesem Projekt zeigen, dass eine semi-empirische Simulation aus Messdaten der Pilotanlage zielführend für eine zuverlässige Anlagenplanung ist. Ansatz dafür waren wissenschaftliche Arbeiten, die eine Verwendung der Permeanz als Membrancharakteristikum, zusammen mit der Partialdruckdifferenz als Triebkraft der Gemischkomponenten berücksichtigt. Die Permeanzen wurden aus den zuvor gefahrenen Experimenten ermittelt und können im Auslegungswerkzeug verwendet werden.

Das frei verfügbare Auslegungswerkzeug wurde durch Programmierung eines *Excel*[®]-Makros und durch ein Fließbild-Zeichenprogramm realisiert.

Ausblick, betreute Arbeiten, Veröffentlichungen und Referenzen

Im Projektverlauf wurden die Ergebnisse verschiedentlich der Öffentlichkeit vorgestellt. So wurden auf dem Jahrestreffen der ProcessNet-Fachausschüsse Adsorption und Fluidverfahrenstechnik vom 13.-14. März 2008 in Bingen eine Vergleichstudie zur Aufbereitung

von Ethanol/Wasser-Gemischen mit Druckwechseladsorptions- und Dampfpermeationsverfahren vorgestellt [6]. Einem internationalen Publikum wurde die optimierte Dampfpermeationsmembran auf der *United Engineering Foundation Tagung Bioenergy-II* in Rio de Janeiro vorgestellt (vgl. Tab. 7.1). Auch mit einem Poster bei der Tagung *Industrielle Nutzung nachwachsender Rohstoffe - Chemie, Biotechnologie, Verfahrenstechnik* im Dechema-Haus am 20.-21. Januar 2010 wurden die Projektergebnisse vorgestellt. Ein größeres Publikum wurde auf der *ACHEMA*-Messe vom 11.-15. Mai 2009 in Frankfurt angesprochen. Hier wurde auf dem HZG-Stand das Projekt als Poster und mit Handzetteln vorgestellt. Direkt an mögliche Nutzer wandte sich ein Vortrag, der im Rahmen eines Expertengesprächs des Projekts *Regionol* im Haus Düsse der Landwirtschaftskammer Nordrhein-Westfalen am 16. Dezember 2009 stattfand (vgl. Tab. 7.1). Auf der Kasseler Tagung der Deutschen Gesellschaft für Membrantechnik am 09. und 10. Dezember 2008 wurde ein Membranpublikum über Entwicklungen des HZG und deren Pilotierung bei der damaligen Kühni AG informiert. Hierbei wurde auch auf die im Rahmen dieses Projekts durchgeführten Weiterentwicklungen eingegangen. Einem akademischen Publikum wurden die Ergebnisse bei einem Vortrag an der TU Berlin und einer Vorlesung an der TU Hamburg-Harburg vorgestellt.

Das Auslegungswerkzeug konnte erfolgreich bei der Entwicklung und Realisierung einer Dampfpermeationsanlage zur Butanol-Entwässerung in Südkorea bei dem Unternehmen *GS Caltex* angewendet werden. Es sind gezielt die Möglichkeiten zur Verschaltung verschiedener Membranen bzw. Membranmodultypen angewendet worden.

Die Entwicklung des Auslegungswerkzeugs konnte bei dem Unternehmen *Chemstations* in eine proprietäre Simulationsumgebung adaptiert werden. Aktuell besteht Interesse seitens einiger Unternehmen, die Membrananlagen planen und realisieren, dabei zu kooperieren.

Ein Konzept der Qualitätskontrolle in der Membranherstellung wurde während des Projekts ausgearbeitet und später an *GMT* übergeben. Eine kostengünstige, kontinuierliche Kühlung des Permeats ohne flüssigen Stickstoff für die Qualitätskontrolle ist dafür entwickelt worden. Dort arbeitete ein Student im Rahmen seiner Bachelorarbeit an der Realisierung. Zur Qualitätskontrolle wird eine Pervaporation-Laboranlage eingesetzt.

Der chinesische HZG-Lizenznehmer *Dalian Puricle Products Ltd.* hat bereits ein, mit der neu entwickelten Membran ausgestattetes, Modul erhalten und damit Pilotanlagen bestückt. Eine der Anlagen führte zwar zu Problemen und wurde dann vollständig überarbeitet, aber die gewonnenen Einsichten sind in diese Arbeit eingeflossen.

Seit einigen Jahren besteht eine Zusammenarbeit mit dem Unternehmen Kühni AG, Allschwil (Schweiz). Die im Rahmen des Projekts entwickelte Membran wird bei der Entwicklung eines neuen Modultyps für die Dampfpermeation dort berücksichtigt.

Bei dem Regionol-Verbund in Westfalen (www.regionol.de) handelt es sich um ein Projekt, welches lokal produzierten Bioethanol an Tankstellen im Münsterland über die Raiffeisen Warendorf zur Verfügung stellt. Durch einen Vortrag (vgl. Tab. 7.1) wurden direkt Kornbrenner angesprochen, die auf ihren Höfen dezentral Ethanol durch Vergärung herstellen und destillieren. Das Rohdestillat wird zur Absolutierung in ein Chemiewerk geliefert. Daher wäre die Hybridisierung der vorhandenen, dezentralen Rektifikationsanlagen mit der Dampfpermeationstechnologie eine viel versprechende Anwendung. Erste Gespräche haben Interesse an der Technologie und einer informellen Zusammenarbeit erkennen lassen.

Das Auslegungswerkzeug wird weiter entwickelt und soll u.a. vollständig mit freier Software in der Zukunft realisiert werden. Zurzeit werden darüberhinaus Anstrengungen unternommen, ein universelles Modell mit der Simulationsumgebung *CHEMCAD*[®] in der neuen Version 7 zu veröffentlichen. Außerdem werden Industrie-Kooperationen mit der schweizer *Lonza Group* und dem österreichischem *AIT* angestrebt.

Auszüge dieses Abschnitts sind dem DBU-Abschlussbericht entnommen [42].

TITEL	JOURNAL BZW. FACHTAGUNG / ORT	JAHRGANG
Hightemperature-Permeation for Dewatering Ethanol and Other Organic Solvents	Network Young Membranes, Poster / Thessaloniki, Griechenland	26.-28. September 2007
Performance Pervaporation Module with Heat Integration for Dewatering Organic Solvents	Engineering with Membranes 2008, Poster, ISBN: 978-84-691-3670-6, 273 / Vale do Lobo, Portugal	25.-28. Mai 2008
Ethanol Dampfpermeation: Mit Voll-dampf In Eine Innovative Trenntechnik	Mitarbeitermagazin <i>unter uns</i>	Q. III 2008
High Performance Vapour Permeation with Organic Membranes for Dewatering Ethanol and Other Organic Solvents	Bioenergy-II: Fuels and Chemicals from Renewable Resources, Vortrag / Rio de Janeiro, Brasilien	8.-13. März 2009
Promotion - Projektarbeit an einem Forschungsinstitut	Chemie Ingenieur Technik, Volume 81, Issue 8, page 1199	August 2009
Polymermembran zur Entwässerung von Ethanol	Expertengespräch - dezentrales Bioethanol, Vortrag / Ostinghausen, Deutschland	16. Dezember 2009
Hochtemperaturdampfpermeation für die Entwässerung von Bioethanol und anderen organischen Flüssigkeiten	DBU-Abschlussbericht DBU 25277-31	April 2010
PrimeUnit Membran	http://www.primeunit.eu/projekte/	Oktober 2014

Tabelle 7.1: Veröffentlichungen

TITEL	AUTOR / ORT	ART / JAHR
Praktikumsbericht	Sabrina Kipp / Technische Universität Hamburg-Harburg	Praktikum / 2009
Charakterisierung einer Dampfpermeationsmembran für die Entwässerung organischer Flüssigkeiten	Norman Fröhlich / Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg	Diplomarbeit / 2010
Aufbau und Inbetriebnahme einer Pervaporation-Versuchsanlage für die produktionsbegleitende Qualitätskontrolle von Pervaporations- und Dampfpermeations-Membranen	Jan Bassen / Fachhochschule Emden Leer	Bachelorarbeit / 2010
Praktikumsbericht	Daniel Seidl / Technische Universität Berlin	Praktikum / 2013
Dynamische Simulation und Validierung einer Vakuumrektifikation mit Seitenentnahme	Daniel Seidl / Technische Universität Berlin	Bachelorarbeit / 2014

Tabelle 7.2: Betreute Arbeiten

Quellenverzeichnis

- [1] Alpers A.: *Hochdruckpermeation mit selektiven Polymermembranen für die Separation gasförmiger Gemische*, Dissertation Universität Hannover, 1997
- [2] American Institute of Chemical Engineers (AIChE): *DIPPR 801*, Stoffdatenbank, 2009
- [3] Bach S.: *Untersuchung ternärer Systeme bei der Dampfpermeation als Trenntechnik*, Diplomarbeit Fachhochschule Niederrhein, 2002
- [4] Bajaj P., Sreekumar T., Sen K.: *Thermal behaviour of acrylonitrile copolymers having methacrylic and itaconic acid comonomers*, Polymer 42 17071718, 2001
- [5] Bassen J.: *Aufbau und Inbetriebnahme einer Pervaporation-Versuchsanlage für die produktionsbegleitende Qualitätskontrolle von Pervaporations- und Dampfpermeations-Membranen*, Bachelorarbeit Fachhochschule Emden Leer, 2010
- [6] Brinkmann T.: *Vergleichstudie eines Adsorptionsverfahrens mit einem Dampfpermeationsverfahren*, Jahrestreffen der ProcessNet-Fachausschüsse Adsorption und Fluidverfahrenstechnik, 13. - 14.03.2008
- [7] Brinkmann T., Ebert K., Wenzlaff A., Ohlrogge K.: *Langzeitstandverhalten einer neuen Membran für Hybridverfahren bei Temperaturen größer als 100 °C*, DECHEMA Tagung: Membranmaterialien - Anforderungen und Eigenschaften in den verschiedenen Anwendungen, 23.03.2004
- [8] Chapman P.D., Oliveira T., Livingston A.G., Li K.: *Membranes for the dehydration of solvents by pervaporation*, Journal of Membrane Science 318 5-37, 2008
- [9] Chemstations Inc.: *CHEMCAD Version 6 User Guide*, Chemstations Inc., 2007
- [10] Coker D.T., Freeman B.D., Fleming G.K.: *Modeling Multicomponent Gas Separation Using Hollow-Fiber Membrane Contactors*, Aiche Journal Vol. 44 No. 6 1289-1302, 1998

-
- [11] Ebert K., Ruffmann B., Koll J., Wenzlaff A.: *Membran zur Trennung von Stoffgemischen und Verfahren zu ihrer Herstellung*, Deutsche Patentanmeldung 10 2004 053 402.9-09, 2004
 - [12] Fang S., Stern S., Frisch H.: *A free volume model of permeation of gas and liquid mixtures through polymeric membranes*, Chem Eng Sci 30 773-778, 1975
 - [13] Fontalvo J., Vorstman M. A. G., Wijers J. G., Keurentjes J.T.F.: *Design of hybrid distillation-pervaporation processes - The effect of product sweep and selectivity*, Book of abstracts NYM 6th GKSS Research Centre, 2004
 - [14] Franke M., Gorak A., Strube J.: *Auslegung und Optimierung von hybriden Trennverfahren*, Chemie Ingenieur Technik 76 3, 2004
 - [15] Fröhlich N.: *Charakterisierung einer Dampfpermeationsmembran für die Entwässerung organischer Flüssigkeiten*, Diplomarbeit Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg, 2010
 - [16] Geankoplis C.J.: *Transport Processes and Unit Operations*, 3rd ed., Prentice Hall Englewood Cliffs NJ 921, 1993
 - [17] Gmehling J., Kolbe B.: *Thermodynamik*, Thieme, 1988
 - [18] Guo W., Chung T., Matsuura T.: *Pervaporation study on the dehydration of aqueous butanol solutions: a comparison of flux vs. permeance, separation factor vs. selectivity*, Journal of Membrane Science 245 199-210, 2004
 - [19] Heintz A., Stephan W.: *A generalized solution-diffusion model of the pervaporation process through composite membranes*, Journal of Membrane Science 89 143-169, 1994
 - [20] Helmus F.P.: *Dampfpermeation: Trennvermögen, Prozeßentwicklung und Einsatzmöglichkeiten*, Shaker Verlag Aachen, 1994
 - [21] Institut für Polymerforschung: *Präsentationsmaterial*, Helmholtz-Zentrum Geesthacht, 2008
 - [22] Jonquieres A., Clement R., Lochon P. et al.: *Industrial state-of-the-art of pervaporation and vapour permeation in the western countries*, Journal of Membrane Science 206 87-117, 2002

-
- [23] Kreis P.: *Modellierung und Simulation des Stofftransports in Hohlfasermodulen bei der Dampfpermeation*, Jahresbericht des Max-Buchner-Forschungsstipendiums, 2002
- [24] Kreis R.: *Prozessanalyse hybrider Trennverfahren*, Dissertation Universität Dortmund, 2004
- [25] Leland M.V.: *Separation technologies for the recovery and dehydration of alcohols from fermentation broths*, Biofuels Bioprod. Bioref. 2 553-588, 2008
- [26] Melin T., Rautenbach R.: *Membranverfahren*, 2.Aufl. Springer-Verlag Heidelberg, 2004
- [27] Merritt E.: http://gnuplot.sourceforge.net/docs_4.2/node87.html, 3.3.2007
- [28] Meyer-Blumenroth U.: *Dampfpermeation - Untersuchungen zum Stofftransport und zur Verfahrensführung*, Dissertation Technische Hochschule Aachen, 1989
- [29] Morigami Y., Kondo M., Abe J.: *The first large-scale pervaporation plant using tubular-type module with zeolite NaA membrane*, Separation and Purification Technology 25 251-260, 2001
- [30] Ohlrogge K., Ebert K.: *Membranen: Grundlagen, Verfahren und industrielle Anwendungen*, Wiley-VCH, 2006
- [31] Rautenbach R.: *Membranverfahren*, Springer Verlag Berlin, 1997
- [32] Reimelt S., Winkler F., Mögel K., Kirchhof M.: *Bioethanol-Technologie der Lurgi Life Science Bioethanol technology of Lurgi Life Science*, Zuckerindustrie 127 Nr.10 770-781, 2002
- [33] Richter H., Voigt I., Kühnert J.-T.: *Dewatering of ethanol by pervaporation and vapour permeation with industrial scale NaA-membranes*, Desalination 199 92-93, 2006
- [34] Sommer S., Melin T.: *Performance evaluation of microporous inorganic membranes in the dehydration of industrial solvents*, Chemical Engineering and Processing 44 1138-1156, 2005
- [35] Sommer S., Melin T.: *Influence of operation parameters on the separation of mixtures by pervaporation and vapour permeation with inorganic membranes. Part 1: Dehydration of Solvents*, Chemical Engineering Science 60 4509-4523, 2005

-
- [36] Stange O.J.: *Stofftransport durch eine hydrophile Polymermembran am Beispiel der Dampfpermeation*, Dissertation Universität Hannover, 2001
- [37] Staudacher M.: *Modellierung von Transportphänomenen in Gas- und Dampfpermeationsmodulen*, Dissertation Technische Universität Wien, 2002
- [38] Tyner W.: *The US Ethanol and Biofuels Boom: Its Origins, Current Status, and Future Prospects*, BioScience Vol. 58 No.7 646-653, 2008
- [39] Van Hoof V., Van den Abeele L., Buekenhoudt A., Dotremont C., Leysen R.: *Economic comparison between azeotropic distillation and different hybrid systems combining distillation with pervaporation for the dehydration of isopropanol*, Separation and Purification Technology 37 Issue 1 3349, 2004
- [40] Van Hoof V., Dotremont C., Buekenhoudt A.: *Performance of Mitsui NaA type zeolite membranes for the dehydration of organic solvents in comparison with commercial polymeric pervaporation membranes*, Separation and Purification Technology 48 304-309, 2006
- [41] Wijmans J.G., Baker R.W.: *The solution-diffusion model: a review*, Journal of Membrane Science 107 1-21, 1995
- [42] Wusterhausen M., Brinkmann T.: *Hochtemperaturdampfpermeation für die Entwässerung von Bioethanol und anderen organischen Flüssigkeiten*, DBU-Abschlussbericht DBU 25277-31, 2010
- [43] Wusterhausen M.: <http://www.developen.de>, 2013

Varia

- [44] <http://de.wikipedia.org/wiki/2-Butanol>, 8.09.2014
- [45] <http://de.wikipedia.org/wiki/2-Methyl-1-propanol>, 8.09.2014
- [46] <http://de.wikipedia.org/wiki/2-Propanol>, 9.12.2014
- [47] <http://de.wikipedia.org/wiki/Alkohole>, 8.12.2014
- [48] <http://de.wikipedia.org/wiki/Butanon>, 21.11.2014
- [49] [http://de.wikipedia.org/wiki/Entwicklungsstadium_\(Software\)](http://de.wikipedia.org/wiki/Entwicklungsstadium_(Software)), 13.10.2014
- [50] <http://de.wikipedia.org/wiki/Ethanol>, 16.12.2014

Anhang

Anhang Teil I

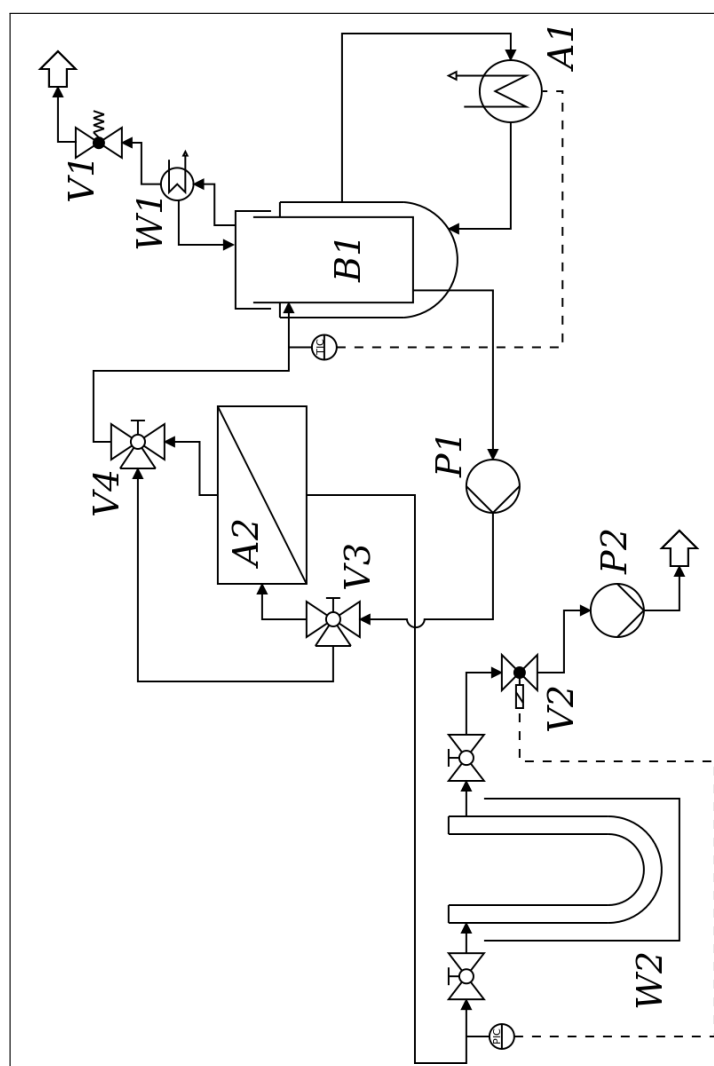


Abbildung A.1: Fließbild der Pervaporation-Laboranlage

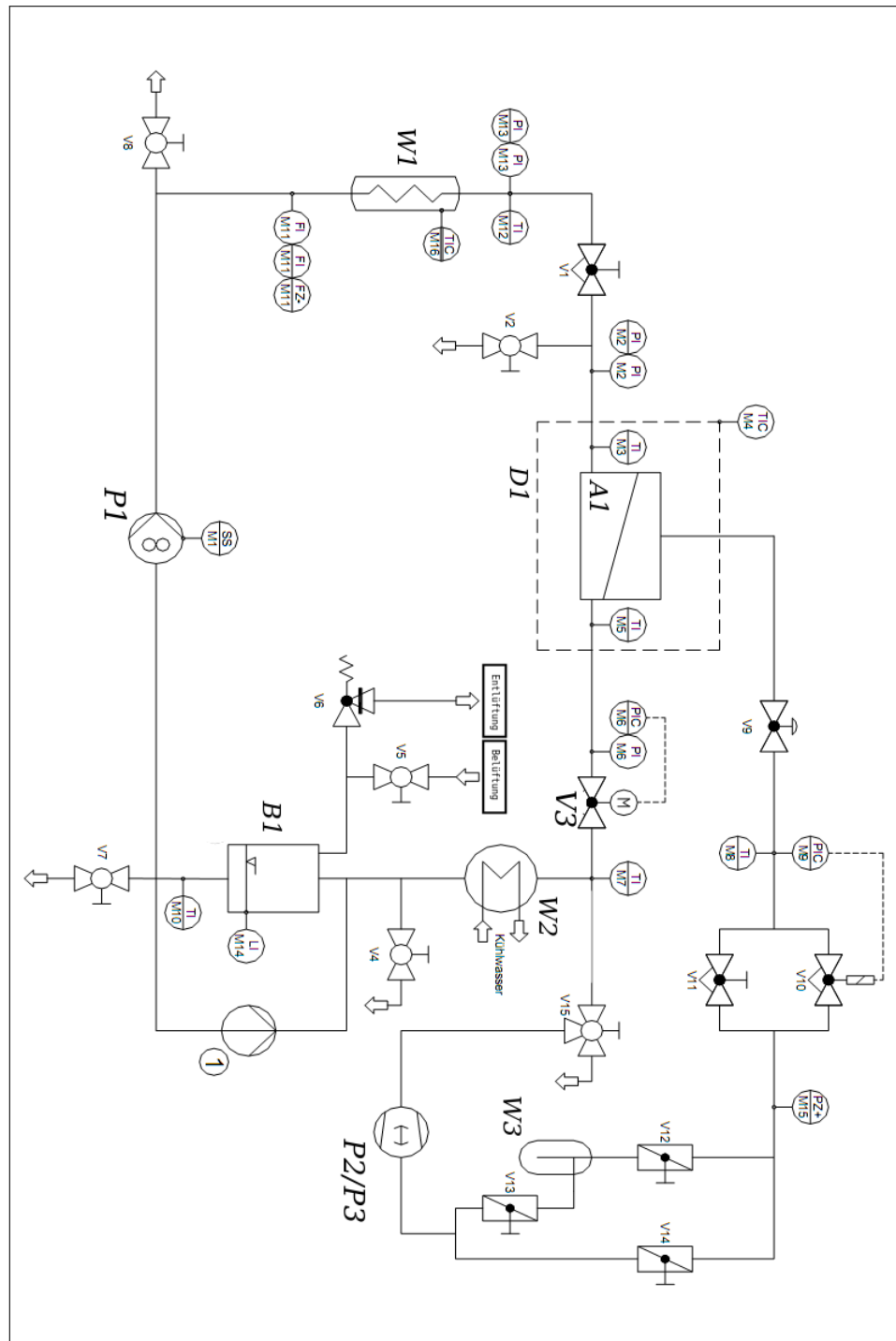


Abbildung A.2: Fließbild der Dampfpermeation-Technikumanlage [21]

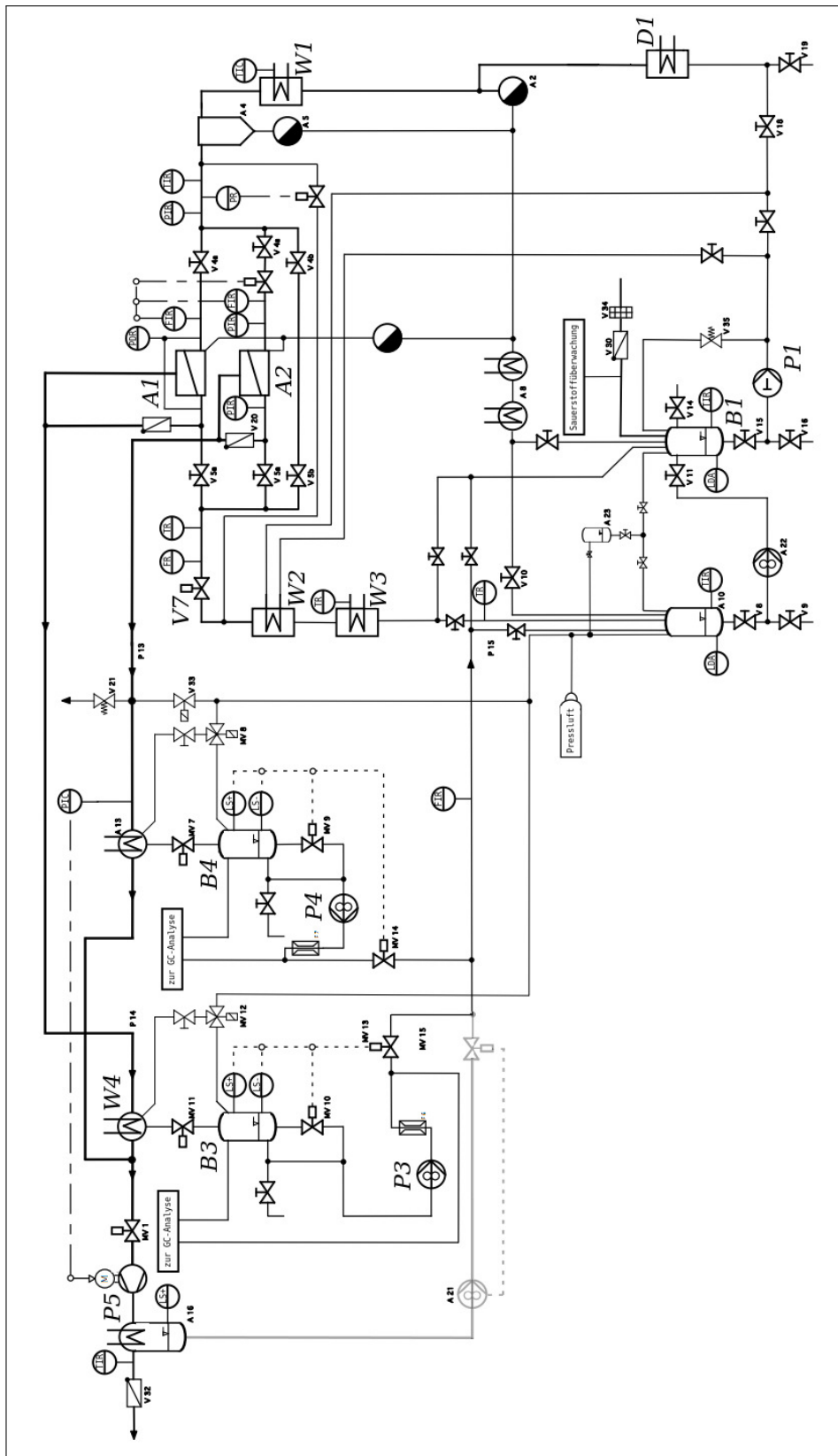


Abbildung A.3: Fließbild der Dampfpermeation-Pilotanlage [21]

SASOL Solvents Germany GmbH

Werk Herne, Analytik und Qualitaetskontrolle

Analysenreport

14:50:54 19/06/2009

Produkt : Roh-Bio-Ethanol Eingangskontrolle

Produktcode: R-BE-TKW FUEL-SASOL Referenz-Nr.: 09012296

Kunde :

SAP-Nr. :

Zusatzbez. :

Probenahme : 13:15:40 19/06/2009 Bereich : Bio-Ethanol Herne

Eingang : 13:19:02 19/06/2009 Labor : A&Q Nasschemisches L

Kommentar : K 1-3 Trailer-Nr.COE-K 95

Hinweise : Vol-% jede Kammerprobe & Durchschnitt der Kammern
restliche Analysen v.Durchschnitt bzw.Probe bei 1Kammer TKW
150 ml pro Kammer =>Duchschnitt

Analysenergebnisse:

Bestimmungsgroesse	Resultat	Einheit	Grenzwerte		spezifikations-gerecht
			Minimum	Maximum	

CO-J-7600					
Aussehen	klar, ohne Feststoffe				
Farbe (Pt/Co)	13,				
Ethanol	86,59	Vol.-%	85,00		ja
Ethanol	81,37	m/m%	79,00		ja
Dichte (20 C)	0,8400	g/ml		0,8450	ja
Saeure (als Essigsaeure)	0,0958	%		0,0050	NEIN
Chromatographische Analyse: CM-Methode: BIOETHOL					
Acetaldehyd	89,	mg/kg			
Methanol	134,	mg/kg2		5000,	ja
Aceton	1,	mg/kg4		30,	ja
IPA	6,	mg/kg5			
tert-Butanol	0,	mg/kg6			
n-Propanol	642,	mg/kg7			
Ethylacetat	174,	mg/kg8		250,	ja
sek-Butanol	0,	mg/kg9			
Cyclohexan	0,	mg/kg10			
iso-Butanol	379,	mg/kg11			
n-Butanol	15,	mg/kg12			
Acetal	18,	mg/kg13			
iso-Amylalkohole	1946,	mg/kg14			
n-Amylalkohole	0,	mg/kg15			
Summe Unbekannte	695,	mg/kg16			
Benzol	0,	mg/kg17			
Summe Verunreinigungen*	4896,	mg/kg		15000,	ja

Abbildung A.4: Bioethanol-Analyse

Anhang Teil II

EINSATZGEMISCH	MEMBRAN	P_R	PERMEANZ $Q_{Lsg.mittel}$		
			A	B	C
EtOH / Wasser	08/024	4	4,758	-0,0528	÷
EtOH / Wasser	08/064	4	15,10	-0,72	0,07
EtOH / Wasser	09/028	4	130,79	0,36	0,089
IPA / Wasser	09/028	4	17.2633	17.2633	0.00133
I-BuOH / Wasser	09/028	3,5	0.0129	0.000754	÷
2-BuOH / Wasser	09/028	4	0.0152	85.1601	-0.00881
MEK / Wasser	09/028	4	1.58546	-0.01494	0.00336

Tabelle A.1: Parameter der Lösungsmittel-Permeanzen aus Tabelle 4.3

EINSATZGEMISCH	MEMBRAN	P_R	PERMEANZ Q_{Wasser}		
			A	B	C
EtOH / Wasser	08/024	4	÷	÷	÷
EtOH / Wasser	08/064	4	÷	÷	÷
EtOH / Wasser	09/028	4	118,38	9,39	÷
IPA / Wasser	09/028	4	5455.63	42.385	10.3819
I-BuOH / Wasser	09/028	3,5	8.78634	9.867	÷
2-BuOH / Wasser	09/028	4	323.287	19665.5	7.8046
MEK / Wasser	09/028	4	-1073.92	50.1468	4.01142

Tabelle A.2: Parameter der Wasser-Permeanzen aus Tabelle 4.3

REINSTOFF	WÄRMEKAPAZITÄT $c_{p,i(g)}$				
	A	B	C	D	E
Wasser	3,3359e+004	2,6798e+004	2,6093e+003	8,8880e+003	1,1676e+003
EtOH	4,9200e+004	1,4577e+005	1,6628e+003	9,3900e+004	7,4470e+002
IPA	4,7460e+004	1,9350e+005	1,1240e+003	9,3800e+004	4,6000e+002
I-BuOH	8,7940e+004	2,4160e+005	1,7180e+003	1,6540e+005	7,9870e+002
2-BuOH	8,2020e+004	2,5220e+005	1,6010e+003	1,5864e+005	-7,0415e+002
MEK	7,8400e+004	2,1032e+005	1,5488e+003	1,1855e+005	6,9300e+002

Tabelle A.3: Parameter für die Gleichung 6.33 aus [2]

REINSTOFF	WÄRMEKAPAZITÄT $c_{p,i(l)}$				
	A	B	C	D	E
Wasser	2,7637e+005	-2,0901e+003	8,1250e+000	-1,4116e-002	9,3701e-006
EtOH	1,0264e+005	-1,3963e+002	-3,0341e-002	2,0386e-003	0,0000e+000
IPA	4,6640e+005	-4,1086e+003	1,4506e+001	-1,4126e-002	0,0000e+000
I-BuOH	1,8020e+005	-7,3800e+002	2,4930e+000	0,0000e+000	0,0000e+000
2-BuOH	2,0670e+005	-1,0204e+003	3,2900e+000	0,0000e+000	0,0000e+000
MEK	1,3230e+005	2,0087e+002	-9,5970e-001	1,9530e-003	0,0000e+000

Tabelle A.4: Parameter für die Gleichung 6.34 aus [2]

REINSTOFF	VERDAMPFUNGSENTHALPIE $\Delta_V H_i$				
	A	B	C	D	E
Wasser	5,2053e+007	3,1990e-001	-2,1200e-001	2,5800e-001	0,0000e+000
EtOH	5,6900e+007	3,3590e-001	0,0000e+000	0,0000e+000	0,0000e+000
IPA	5,6980e+007	8,7000e-002	3,0070e-001	0,0000e+000	0,0000e+000
I-BuOH	7,6190e+007	5,0470e-001	0,0000e+000	0,0000e+000	0,0000e+000
2-BuOH	7,2560e+007	4,7740e-001	0,0000e+000	0,0000e+000	0,0000e+000
MEK	5,1400e+007	7,5450e-001	-5,9500e-001	2,3300e-001	0,0000e+000

Tabelle A.5: Parameter für die Gleichung 6.35 aus [2]